ÜBER DIE DARSTELLUNG UND DAS VERHALTEN DER SALZE DER DEKAVANADINSÄURE IN WÄßRIGER LÖSUNG

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Fritz Preuss
aus Berlin

D 188
1965

ÜBER DIE DARSTELLUNG UND DAS VERHALTEN DER SALZE DER DEKAVANADINSÄURE IN WÄßRIGER LÖSUNG

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Fritz Preuss
aus Berlin

D 188

1.Gutachter: Prof.Dr.K.F.Jahr
2.Gutachter: Prof.Dr.W.Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 26.November 1964

Tag der Promotion: 27. Feb. 1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546513_0047

Inhalt:

I. Einleitung..... 1

II. Das Verhalten der Dekavanadationen in Lösung - bisher bekannte Ergebnisse..... 4

III. Die Notwendigkeit präparativer Untersuchungen.....10

IV. Allgemeine Darstellung der Dekavanadate.....11
1)Bisher bekannte Dekavanadate.....11
2)Alte Verfahren der Darstellung.....12
3)Eine neue Methode zur Darstellung von Dekavanadaten.....13
a)Beschreibung der Methode.....13
b)Bereitung einer Dekavanadinsäure-Lösung(m/25 V)13
c)Darstellung eines Cäsiumdekavanadates $Cs_4H_2V_{10}O_{28}\cdot 5H_2O$.....14
d)Darstellung eines Silberdekavanadates $Ag_6V_{10}O_{28}\cdot 4H_2O$.....15
e)Darstellung eines Magnesiumdekavanadates $Mg_3V_{10}O_{28}\cdot 20H_2O$.....16
f)Darstellung eines Bariumdekavanadates $Ba_3V_{10}O_{28}\cdot 19H_2O$.....16
g)Darstellung eines Kupferdekavanadates $Cu_3\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right]\cdot 18H_2O$.....18
h)Darstellung eines Zinkdekavanadates $Zn_3V_{10}O_{28}\cdot 16H_2O$.....18
i)Darstellung eines Cadmiumdekavanadates $Cd_3V_{10}O_{28}\cdot 15H_2O$.....19
j)Darstellung eines Aluminiumdekavanadates $Al_2\left[Al(OH)_3V_{10}O_{28}\right]\cdot 15,5H_2O$.....20
k)Darstellung eines Lanthandekavanadates $La_2V_{10}O_{28}\cdot 18H_2O$.....21

V. Komplexe Kupferdekavanadate.....23
1)Diskussion der Ergebnisse von A.Morette und N.Strupler [25].....23
2)Bildung einer Kaliumverbindung.....25
3)Bildung einer Cäsiumverbindung.....29

4)Darstellung eines komplexen Kupferdekavanadates $K_4[CuV_{10}O_{28}] \cdot 7H_2O$ 31

VI. Lanthanvanadate 34

1)Reaktion zwischen Metavanadationen und Lanthanionen 34

2)Darstellung eines Lanthanpyrovanadates $La_4(V_2O_7)_3 \cdot 8H_2O$ 37

3)Darstellung eines höherbasischen Lanthandekavanadates $5La_2O_3 \cdot 10V_2O_5 \cdot 25H_2O$ 38

a) aus Kaliummetavanadat und Lanthannitrat 38

b) aus Kaliumdekavanadat und Lanthannitrat 40

4)Umwandlung der Lanthandekavanadate in der Wärme .. 40

VII. Darstellung der Ausgangsstoffe und Analyse der Reaktionsprodukte 44

1)Darstellung von Kaliummetavanadat KVO_3 44

2)Darstellung von Kaliumdekavanadat $K_6V_{10}O_{28} \cdot 6H_2O$ .. 44

3)Darstellung von Cäsiummetavanadat $CsVO_3$ 45

4)Analyse der dargestellten Verbindungen 45

VIII. Stabilisierung des tiefrot gefärbten Isopolyvanadations mit Polyalkoholen 48

IX. Zusammenfassung 51

X. Literatur 53

I. Einleitung

Die Elemente der 5. und 6. Nebengruppe des Periodischen Systems- Vanadin, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram- liegen in ihren höchsten Oxydationsstufen in stark alkalischen Lösungen als monomere Anionen vor - VO_4^{3-}, NbO_4^{3-}, TaO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}-, die bei Zugabe von Wasserstoffionen zu sog. Polyanionen kondensieren und am isoelektrischen Punkt als Oxidhydrate ausflocken.

Das Oxid des fünfwertigen Vanadins ist amphoter. Es löst sich in starken Säuren unter Bildung von schwach gelbgefärbten Kationen, VO_2^+, und in Alkalien unter Bildung von farblosen Anionen, VO_4^{3-}, auf. Zwischen diesen beiden p_H-Bereichen treten Polyvanadationen auf, die miteinander in einem p_H-abhängigen Gleichgewicht stehen,

(1) $VO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HVO_4^{2-}$

(2) $2HVO_4^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-} + H_2O$

(3a) $HVO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2VO_4^-$

(3b) $V_2O_7^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2V_2O_7^{2-}$

(4a) $4H_2VO_4^- \rightleftharpoons V_4O_{12}^{4-} + 4H_2O$

(4b) $2H_2V_2O_7^{2-} \rightleftharpoons V_4O_{12}^{4-} + 2H_2O$

(5) $5V_4O_{12}^{4-} + 8H^+ \rightleftharpoons 2V_{10}O_{28}^{6-} + 4H_2O$

(6) $V_{10}O_{28}^{6-} + H^+ \rightleftharpoons HV_{10}O_{28}^{5-}$

(7) $HV_{10}O_{28}^{5-} + H^+ \rightleftharpoons H_2V_{10}O_{28}^{4-}$

(8a) $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_6V_{10}O_{28}$

(8b) $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+ \rightleftharpoons 10VO_2^+ + 8H_2O$

(9) $H_6V_{10}O_{28} \rightleftharpoons 5V_2O_5 \cdot aq + 3H_2O$

(10) $V_2O_5 \cdot aq + 2H^+ \rightleftharpoons 2VO_2^+ + H_2O$

wobei die Gleichgewichte (2),(8b) und (9) außerdem noch von der Vanadinkonzentration abhängig sind.

Das Metavanadation wird von einigen Autoren jedoch als dreifach kondensiertes Teilchen betrachtet[1)2)]. Weitgehend unbekannt ist noch die Natur des tiefrot gefärbten Isopolyvanadations, das vorübergehend als Zwischenstufe beim Ansäuern von konzentrierteren Alkalimetavanadatlösungen gebildet und nach sehr kurzer Zeit in das orangegefärbte Dekavanadation umgewandelt wird. Diese wenig beständige Verbindung kann durch Zugabe von Phosphorsäure, Äthylenglykol oder Tri-n-butylamin für längere Zeit stabilisiert werden. G. Jander und K.F. Jahr[3)] haben diese Verbindung in früheren Jahren auf Grund von Diffusionsmessungen als Oktavanadat beschrieben, während in neuerer Zeit von O. Glemser[4)] auf Grund von spektrophotometrischen Messungen ein Dodekavanadat diskutiert wird.

Aus stärker angesäuerten Metavanadatlösungen werden, besonders in der Hitze, von den schweren Alkalien und dem Ammonium wasserfreie Vanadate der allgemeinen Formel $Me^{I}V_3O_8$ oder $Me^{I}_2V_6O_{16}$ gebildet, die sich weder in der Farbe, noch in ihrem chemischen Verhalten von den Dekavanadaten unterscheiden, im Gegensatz zu diesen aber wasserfrei kristallisieren. Nach röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen von A.D. Kelmers[5)6)] besitzen diese sog. Hexavanadate eine Schichtstruktur, wobei jeweils sechs Vanadinatome auf eine Elementarzelle entfallen. G. Jander und K.F. Jahr[7)8)] haben diese Vanadate als Doppelsalze $Me^{I}_4(VO_2)_2V_{10}O_{28}$ formuliert, weil saure Dekavanadatlösungen stets Vanadinylionen VO_2^+ im Gleichgewicht enthalten. Bisher konnten aber in solchen Lösungen weder Hexavanadationen $V_6O_{16}^{2-}$, noch Dodekavanadationen $V_{12}O_{32}^{4-}$, gebildet durch Kondensation gemäß

$$V_{10}O_{28}^{6-} + 2VO_2^+ \rightleftharpoons V_{12}O_{32}^{4-}$$

nachgewiesen werden, sondern nur Dekavanadationen $V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$ und $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$; auch fehlt für die Natur dieser Verbindungen als Vanadinyldekavanadate jeder Beweis. Die Kondensationsvorgänge, die sich in Lösungen bei Bildung dieser zweifellos hochaggregierten sog. Hexavanadate abspielen, sind

unbekannt,so daß diese Salze entsprechend ihrem Base-Säure-Verhältnis besser als (1:3)-Vanadate bezeichnet werden.

II. Das Verhalten der Dekavanadationen in Lösung - bisher bekannte Ergebnisse

Der Kondensationsgrad des orangefarbenen Dekavanadations wurde mit Hilfe verschiedener physikalisch-chemischer Meßmethoden bestimmt, von F.J.c.Rossotti und H.Rossotti[9] durch Gleichgewichtsstudien auf der Grundlage potentiometrischer und spektrophotometrischer Messungen, von K.F.Jahr und L. Schoepp durch salzkryoskopische Messungen[10], von G.Schwarzenbach und Mitarb.[11][12] durch salzkryoskopische Untersuchungen und potentiometrische Messungen in einer Strömungsapparatur, von R.V.Russell und J.E.Salmon[13] durch Versuche an Ionenaustauschern, von O.Glemser und E.Preisler[4][14] durch Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge sowie von F.Chauveau[15] durch Auswertung potentiometrischer Messungen nach der Methode der potentiometrischen Flächen[16].

Die freie Dekavanadinsäure, die nur in wäßriger Lösung existiert, ist eine sechsbasige Säure und wird als $H_6V_{10}O_{28}$ formuliert. Diese Formulierung konnte von K.F.Jahr und J.Fuchs[17] durch Bestimmung des Base-Säure-Verhältnisses und des Vanadin-Sauerstoff-Verhältnisses von kristallwasserfreien Acridinium-dekavanadaten bewiesen werden. Bei der Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Acridin mit einer genau bekannten Wassermenge werden je nach der Menge des Wassers und der Art des organischen Lösungsmittels, in dem das zugesetzte Wasser enthalten ist, drei verschiedene Acridinium-dekavanadate mit den Base-Säure-Verhältnissen 0,4:1, 0,5:1 und 0,6:1 gebildet. Alle drei Verbindungen sind wasserfrei; ihr Vanadin-Sauerstoff-Verhältnis wird durch exakte Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse ermittelt und beträgt 1:2,8.

Der Vorgang der Hydrolyse läßt sich durch folgene Gleichungen ausdrücken:

$$10(C_4H_9)_3VO_4 + 18H_2O + 4C_{13}H_9N \longrightarrow (C_{13}H_9NH)_4H_2V_{10}O_{28} + 30C_4H_9OH$$

$$10(C_4H_9)_3VO_4 + 18H_2O + 5C_{13}H_9N \longrightarrow (C_{13}H_9NH)_5HV_{10}O_{28} + 30C_4H_9OH$$

$$10(C_4H_9)_3VO_4 + 18H_2O + 6C_{13}H_9N \longrightarrow (C_{13}H_9NH)_6V_{10}O_{28} + 30C_4H_9OH$$

Bei der konduktometrischen Titration der Dekavanadinsäure mit Natronlauge erhält man drei Schnittpunkte im Leitfähigkeitsdiagramm bei den Base-Säure-Verhältnissen 0,4:1,0,5:1 und 0,6:1. Demgemäß dissoziiert die Dekavanadinsäure in drei Stufen,wobei sich 4 Wasserstoffatome als solche einer starken Säure verhalten,während die beiden anderen stufenweise als solche einer sehr schwachen Säure abdissoziieren.

$$H_6V_{10}O_{28} \rightleftharpoons H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H^+$$

$$H_2V_{10}O_{28}^{4-} \rightleftharpoons HV_{10}O_{28}^{5-} + H^+$$

$$HV_{10}O_{28}^{5-} \rightleftharpoons V_{10}O_{28}^{6-} + H^+$$

Die Dekavanadinsäure ist nur in verdünnter Lösung (bis etwa m/25 anV) längere Zeit haltbar. Beim Altern kondensiert sie über ein Vanadinpentoxidhydrat-Sol,das im Gleichgewicht mit der freien Säure steht,langsam unter Abscheidung von flockigem V_2O_5 - Hydrat.

Das Verhalten der Dekavanadationen in Lösung gegenüber ein-, zwei-und dreiwertigen Kationen wurde von K.F.Jahr und Mitarb.[18)19)] durch konduktometrische Messungen eingehend untersucht.

Die Dekavanadationen können unter bestimmten Bedingungen Kationen komplex binden. Die Komplexbildung ist dabei weitgehend von der Ladung und dem Ionenradius der betreffenden Kationen abhängig und nimmt mit steigender Ladung und größer werdendem Ionenradius zu.So werden z.B.zwei-und dreiwertige Kationen von den Dekavanadationen komplex gebunden,von der freien Dekavanadinsäure dagegen nur dreiwertige Kationen.

Die Komplexbildung ist nur in Gegenwart von dreiwertigen Kationen vollständig; es werden hierbei (1:1)-Komplexe gebildet. Eine Komplexbildung mit einwertigen Kationen konnte unter

gleichen Bedingungen weder für die freie Säure noch für das Dekavanadation nachgewiesen werden. Die Abhängigkeit der Komplexstabilität von der Ionengröße spricht dafür, daß der Komplexbildung noch ein räumlicher Effekt, ein sog. Einschlußeffekt, überlagert ist. Man bezeichnet deshalb diese Verbindungen besser als " Einschlußkomplexe ".

Bei der konduktometrischen Titration der freien Dekavanadinsäure mit Natriumhydroxid in Gegenwart von Fremdionen treten nach Zugabe von mehr als sechs Äquivalenten OH^- noch weitere Schnittpunkte im Leitfähigkeitsdiagramm auf, z.B. in Gegenwart von Erdalkaliionen bei den Base-Säure-Verhältnissen 0,7:1 und 0,8:1, während bei der Titration ohne Fremdionen die Leitfähigkeit nach Überschreiten des Base-Säure-Verhältnisses 0,6:1 streng linear ansteigt. Eine Sonderstellung unter den Erdalkalien nimmt das Beryllium ein. In Gegenwart von Be^{++}, zweiwertigen Kationen der Übergangsmetalle und dreiwertigen Ionen wird noch ein weiterer Schnittpunkt bei dem Base-Säure-Verhältnis 0,9:1 erhalten. Die sechsbasige Dekavanadinsäure vermag also Kationen über das Base-Säure-Verhältnis 0,6:1 hinaus zu binden. Diese Erscheinung läßt sich ebenfalls mit der Annahme einer Komplexbildung deuten.

Nach K.F. Jahr und J. Fuchs[18)20)] hat man sich das Dekavanadation als annähernd kugelförmig gebautes Teilchen mit einem Innenhohlraum vorzustellen. Auch andere Autoren, wie L. Pauling, vertreten die Auffassung, daß Polyanionen in Lösung einen kugelförmigen Bau haben. Nach röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen von D. Schwarzenbach[51)] an einem Dekavanadat $K_4NaHV_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ wird die Elementarzelle dieses Salzes nur von einer einzigen Dekavanadateinheit ausgefüllt. Da sie in Tiefe, Breite und Höhe etwa übereinstimmt, ist auch für dieses im Kristall vorliegende Dekavanadation eine annähernd kugelförmige Gestalt wahrscheinlich.

Die Komplexbildung beim Dekavanadation läßt sich nun mit der Annahme erklären, daß das Polyanion im Inneren seines kugelförmigen Hohlraumes ein hydratisiertes Kation bindet.

Die Beständigkeit des Komplexes wird demzufolge umso größer sein, je mehr das eingeschlossene Kation den vom Dekavanadation zur Verfügung gestellten Hohlraum erfüllt. Wie Untersuchungen von F.Cramer[22] und W.Broser[23] an Einschlußverbindungen von Farbindikatoren in Cyclo-dextrinen gezeigt haben, üben sauerstoffreiche Wirtsmoleküle bei Einschlußverbindungen einen acidifizierenden Einfluß auf das eingeschlossene Gastmolekül aus. Auch an Chelatkomplexen läßt sich dieser acidifizierende Einfluß beobachten; z.B. werden im bekannten Fehling-Komplex unter dem Einfluß der Komplexbildung alkoholische Hydroxylgruppen der Weinsäure acid. Das Auftreten von weiteren Schnittpunkten im Leitfähigkeitsdiagramm bei der Titration der Dekavanadinsäure nach Überschreiten des Base-Säure-Verhältnisses 0,6:1 läßt sich ebenfalls auf einen solchen Effekt zurückführen. Das Dekavanadation bindet komplex ein hydratisiertes Kation, wobei ein Teil des Wasserstoffes im eingebauten $Me(H_2O)_n^{m+}$ acid wird.

Die Titration der Dekavanadinsäure mit NaOH z.B. in Gegenwart von Ba^{++} läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$H_6V_{10}O_{28} + 4OH^- \longrightarrow H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H_2O$$

$$H_2V_{10}O_{28}^{4-} + Ba(H_2O)_n^{2+} \longrightarrow \left[Ba(H_2O)_nH_2V_{10}O_{28}\right]^{2-}$$

$$\left[Ba(H_2O)_nH_2V_{10}O_{28}\right]^{2-} + OH^- \longrightarrow \left[Ba(H_2O)_nHV_{10}O_{28}\right]^{3-} + H_2O$$

$$\left[Ba(H_2O)_nHV_{10}O_{28}\right]^{3-} + OH^- \longrightarrow \left[Ba(H_2O)_nV_{10}O_{28}\right]^{4-} + H_2O$$

$$\left[Ba(H_2O)_nV_{10}O_{28}\right]^{4-} + OH^- \longrightarrow \left[Ba(H_2O)_{n-1}(OH)V_{10}O_{28}\right]^{5-} + H_2O$$

$$\left[Ba(H_2O)_{n-1}(OH)V_{10}O_{28}\right]^{5-} + OH^- \longrightarrow \left[Ba(H_2O)_{n-2}(OH)_2V_{10}O_{28}\right]^{6-} + H_2O$$

Es resultiert ein komplexes Dekavanadation, das ein Molekül Bariumhydroxid eingeschlossen enthält.

Auf dem gleichen Wege lassen sich auch in Gegenwart der schweren Alkalien Rb^+ und Cs^+ komplexe Dekavanadationen nachweisen. Allerdings ist nur beim Cs^+ die Komplexbildung bei der optimalen Hydroxylionenkonzentration praktisch vollständig, wobei ein komplexes Ion $\left[Cs(H_2O)_{n-1}(OH)V_{10}O_{28}\right]^{6-}$ gebildet wird.

In geringem Maße können auch die leichten Alkaliionen vom Dekavanadation komplex gebunden werden. Bei der konduktometrischen Titration der Dekavanadinsäure mit NaOH liegt der dritte Schnittpunkt nicht, wie zu erwarten, bei dem Base-Säure-Verhältnis 0,6:1, sondern um etwa 25% oberhalb dieses Verhältnisses. Der Mehrverbrauch an Lauge läßt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, daß sich in Lösung das Salz $Na_6^+V_{10}O_{28}^{6-}$ in geringem Anteil hydrolytisch umlagert in ein komplexes Dekavanadation nach der Gleichung

$$Na_6^+V_{10}O_{28}^{6-} + HOH \rightleftharpoons Na_5^+\left[(NaOH)HV_{10}O_{28}\right]^{5-},$$

und daß der Wasserstoff im $\left[(NaOH)HV_{10}O_{28}\right]^{5-}$, der schwach saure Eigenschaften hat, teilweise neutralisiert wird.

$$Na_5^+\left[(NaOH)HV_{10}O_{28}\right]^{5-} + Na^+OH^- \rightleftharpoons Na_6^+\left[(NaOH)V_{10}O_{28}\right]^{6-} + H_2O$$

Durch Raschtitration in einer Strömungsapparatur haben G. Schwarzenbach und G. Geier[24] ebenfalls eine Komplexbildung der Alkaliionen mit den Dekavanadationen nachgewiesen. Die Stabilität dieser Komplexe nimmt in der Reihe vom Li^+ zum Cs^+ zu. Somit werden die Beobachtungen von K.F. Jahr und Mitarb.[18)19)] bestätigt.

In gealterten Lösungen von Hexakalium-oder Hexanatrium-dekavanadat liegen nicht zu vernachlässigende Mengen des Vanadins als Metavanadat vor (annähernd 16% beim Kaliumsalz). Das Dekavanadation $V_{10}O_{28}^{6-}$ ist in Lösung nicht sehr stabil und wird teils hydrolytisch zum Metavanadat abgebaut, teils in das beständige protonierte Dekavanadation $HV_{10}O_{28}^{5-}$ umgewandelt.

$$5V_{10}O_{28}^{6-} + 2H_2O \rightleftharpoons 10VO_3^- + 4HV_{10}O_{28}^{5-}$$

Dieser hydrolytische Abbau des Dekavanadations $V_{10}O_{28}^{6-}$ zum Metavanadat muß in einem engen Zusammenhang mit der oben erwähnten Bildung von Alkalidekavanadat-Komplexen stehen. Selbst ein großer Überschuß von OH^- spaltet nur sehr langsam das $V_{10}O_{28}^{6-}$ auf, während die Alterung einer Dekavanadatlösung in relativ kurzer Zeit vor sich geht, so daß es wahr-

scheinlich ist,daß die Umwandlung von Dekavanadat in Metavanadat in wäßriger Lösung über die nicht sehr beständigen Alkali-Dekavanadatkomplexe verläuft.

III. Die Notwendigkeit präparativer Untersuchungen

Durch Leitfähigkeitsmessungen konnte die Existenz komplexer Dekavanadationen in Lösung sichergestellt werden, wobei die sechsbasige Dekavanadinsäure infolge der Komplexbildung Kationen über das Base-Säure-Verhältnis 0,6:1 hinaus zu binden vermag.

Schon seit langem ist ein Bariumvanadat der Zusammensetzung $4BaO \cdot 5V_2O_5 \cdot aq$ [7] bekannt, das auf Grund seiner Eigenschaften als Dekavanadat anzusprechen und demnach als komplexe Verbindung $Ba_3\left[Ba(OH)_2V_{10}O_{28}\right] \cdot aq$ zu formulieren ist. In neuerer Zeit ist die Darstellung eines Natrium-Kupfer-Vanadates der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 4CuO \cdot 5V_2O_5 \cdot aq$ von A. Morette und N. Strubler [25] beschrieben worden. Obwohl das Salz das Base-Säure-Verhältnis 1:1 eines Metavanadates hat, ist es wegen seiner Farbe und Eigenschaften als Dekavanadat aufzufassen. Die Formulierung $Cu_3Na_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right] \cdot aq$ steht im Einklang mit dem Befund der Autoren, daß beim thermogravimetrischen Abbau der Verbindung 1 Mol Wasser pro 5 Vanadinatome besonders fest gebunden bleibt und deswegen als Konstitutionswasser gedeutet wird.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, höherbasische komplexe Dekavanadate präparativ darzustellen, um zu prüfen, inwieweit solche Salze auch im kristallisierten Zustand existieren. Dies ist durchaus nicht selbstverständlich, denn es könnte z.B. ihre Kristallisation aus räumlichen Gründen verhindert werden, oder aber die Komplexe könnten nur innerhalb bestimmter Konzentrationen und p_H-Werte beständig sein. Auch wird die Löslichkeit der einzelnen Verbindungen bei der Darstellung eine wichtige Rolle spielen. Endlich könnten die gleichen Verbindungen, die in Lösung definierte Einzelionen bilden, im festen Zustand als Ketten- oder Schichtstrukturen auftreten.

IV. Allgemeine Darstellung der Dekavanadate

1) Bisher bekannte Dekavanadate

In der Literatur[31] sind unendlich viele Dekavanadate mit den verschiedensten Base-Säure-Verhältnissen beschrieben worden. Ihre Farbe reicht von gelb über orange bis tiefrot.

Am besten untersucht sind die Dekavanadate des Natriums, Kaliums, Ammoniums und der Erdalkalien. Obwohl bekanntlich die Dekavanadinsäure in Lösung nur in drei Stufen dissoziiert und demnach nur Salze mit den Base-Säure-Verhältnissen 0,4:1, 0,5:1 und 0,6:1 zu erwarten sind, sind allein 10 Natrium- und 11 Kaliumverbindungen [26)27)] beschrieben worden. Bei diesen Salzen handelt es sich aber größtenteils um keine einheitlichen Produkte; oft wurden sie früher fehlerhaft analysiert und wegen der Unkenntnis des Kondensationsgrades der Dekavanadate auch falsch formuliert. G. Jander und K.F. Jahr[7)8)] haben erstmals systematisch die Darstellung der Dekavanadate in Abhängigkeit von der Konzentration und dem p_H-Wert studiert. Sie konnten nur folgende Verbindungen reproduzieren bzw. neu darstellen:
$3Na_2O \cdot 5V_2O_5$, $3K_2O \cdot 5V_2O_5$, $2K_2O \cdot 5V_2O_5$, $K_2O \cdot 3V_2O_5$, $3MgO \cdot 5V_2O_5$, $3CaO \cdot 5V_2O_5$, $3SrO \cdot 5V_2O_5$, $4BaO \cdot 5V_2O_5$;
Neuere Arbeiten über Kaliumdekavanadate finden sich bei J. Beltrán und C. Guillem[28], über Ammoniumdekavanadate bei A.D. Kelmers[5]; G. Schwarzenbach und G. Geier[21] haben zwei Dekavanadate der Zusammensetzung $K_5NaV_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ und $K_4NaHV_{10}O_{28} \cdot 10H_2O$ dargestellt, in denen sich das Kalium durch Rubidium oder Cäsium ersetzen läßt.

Von den übrigen Metallen sind fast ausschließlich nur Doppelsalze mit den Alkalidekavanadaten bekannt; diese Verbindungen sind hauptsächlich von A. Rosenheim und Mitarb.[27)29)30)] beschrieben worden. In die Reihe der Dekavanadate gehört auch noch das von A. Morette und N. Strupler[25] dargestellte Vanadat der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 4CuO \cdot 5V_2O_5$ (vgl. dazu die Ausführungen in Kapitel III). Die bekannten (1:3)-Vanadate[5)6)31)8)],

auch Hexavanadate genannt,lassen sich dagegen wegen ihrer Struktur nicht ohne weiteres in diese Reihe einordnen.

Auch sind viele Dekavanadate organischer Basen bekannt,auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird.

2) Alte Verfahren der Darstellung

Die Alkalidekavanadate erhält man am besten aus Metavanadatlösungen durch Ansäuern mit der berechneten Menge Essigsäure oder Perchlorsäure.Ein anderer Weg geht von der freien Dekavanadinsäure aus,die mit Alkalihydroxid neutralisiert wird. Die Neutralisation kann auch mit Alkalicarbonat vorgenommen werden,wobei zur vollständigen Vertreibung der Kohlensäure bis zum Sieden erhitzt wird. Dieses letzte Verfahren führt allerdings beim Kalium und Ammonium zu einem Gemisch von Dekavanadat und (1:3)-Vanadat,beim Rubidium und Cäsium zu den reinen (1:3)-Vanadaten,da sich diese Verbindungen allgemein beim Erhitzen von Dekavanadatlösungen bilden.

Auf die Darstellung der Dekavanadate der Erdalkalien und der übrigen Metalle lassen sich die obigen Methoden nicht anwenden,da die entsprechenden Metavanadate,Hydroxide und Carbonate in Wasser nahezu unlöslich sind. Diese Dekavanadate werden teilweise durch Umsetzung von Alkalidekavanadatlösungen mit Metallsalzlösungen erhalten. Hierbei werden aber häufig keine reinen Verbindungen gebildet,sondern Doppelsalze mit den Alkalidekavanadaten oder Produkte,die wegen des in Dekavanadatlösungen bestehenden Gleichgewichtes mit Metavanadationen durch Metavanadat und höher basische Vanadate verunreinigt sind.

Dekavanadate schwacher organischer Basen lassen sich nach K. F.Jahr und J.Fuchs[17)20)] elegant darstellen durch Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart der Base. Diese Methode läßt sich auch auf die Bildung von Metalldekavanadaten übertragen,wenn man die Hydrolyse des Esters in Gegenwart des Metallsalzes anstelle einer Base durchführt.

3)Eine neue Methode zur Darstellung von Dekavanadaten

a) Beschreibung der Methode

Dekavanadate bilden sich in sehr reiner Form bei der Umsetzung der freien Dekavanadinsäure mit äquivalenten Mengen eines Acetates,das in Wasser und verdünnten Säuren löslich ist, nach der Gleichung

z.B. $H_6V_{10}O_{28} + 6CH_3COOMe^{I} \rightleftharpoons Me^{I}_6V_{10}O_{28} + 6CH_3COOH$

Es wird jeweils von einer Dekavanadinsäure-Lösung ausgegangen,die 1/25 Mol Vanadin im Liter gelöst enthält; der p_H-Wert beträgt 2,3-2,4. Sofort nach Zugabe des Acetates liegt der P_H-Wert je nach zugesetztem Kation in einem Bereich von 3-5, da die Acetationen die von der mittelstarken Dekavanadinsäure abdissoziierten Wasserstoffionen wegpuffern und freie Essigsäure bilden. Dieses Puffergebiet bewirkt, daß auch bei Zusatz von nicht äquivalenten Mengen Acetat nur ein einziges Salz der gleichen Zusammensetzung aus der Lösung isoliert werden kann.

Auf diesem Wege konnten erstmals Dekavanadate erhalten werden, die bisher nur unrein oder überhaupt noch nicht dargestellt worden sind. Salze des Wismuts und Thoriums ließen sich wegen der Unlöslichkeit ihrer basischen Acetate nicht gewinnen.Die Umsetzung der freien Dekavanadinsäure mit Metallsalzen von Mineralsäuren,z.B. Sulfaten,führt nicht zur Bildung von Dekavanadaten,da die bei der Reaktion gebildete Schwefelsäure im Gegensatz zur schwachen Essigsäure die Dekavanadatlösungen zu sauer und infolgedessen instabil macht. Aus solchen Lösungen scheidet sich schon nach kurzem Stehen Vanadinpentoxid-Hydrat ab; beim Versetzen mit Aceton wird kein Dekavanadat ausgefällt,sondern ein Gemisch von höherbasischem Vanadat und Sulfat.

b) Bereitung einer Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V)

3,638 g V_2O_5 (1/50 Mol) werden unter Zusatz von 50 ml Wasserstoffperoxid-Lösung (30%) in destilliertem Wasser gelöst und

auf ein Volumen von 1000 ml aufgefüllt. Nach ungefähr zwei Tagen hört die Sauerstoffentwicklung auf, und es resultiert eine Dekavanadinsäure-Lösung,die 1/250 molar an Dekavanadat ist.
Nach K.F.Jahr[32] entsteht beim Auflösen von Vanadinpentoxid in Wasserstoffperoxid-Lösung primär die gelbe Diperoxo-orthovanadinsäure nach der Gleichung

$$V_2O_5 + 6H_2O_2 \longrightarrow 2H_3VO_2(O{\cdot}O)_2 + 2\ 1/2\ O_2,$$

die sehr schnell unter Sauerstoffabgabe zerfällt. In einer unübersichtlichen Reaktion bildet sich dann die Dekavanadinsäure,vermutlich durch Kondensation intermediär gebildeter freier Orthovanadinsäure. Das überschüssige Wasserstoffperoxid wird bei dieser Reaktion katalytisch zersetzt.

c)Darstellung eines Cäsiumdekavanadates $Cs_4H_2V_{10}O_{28}\cdot 5H_2O$

Von den Cäsiumsalzen existiert bisher in reiner Form nur das (1:3)-Vanadat[6].D.Bohm[33] konnte aus Cäsiummetavanadatlösungen nach Zusatz von 0,4 Äquivalenten Essigsäure pro Vanadinatom nur ein Gemisch von Dekavanadaten mit verschiedenen Base-Säure-Verhältnissen isolieren.

3,910 g Cs_2CO_3 (3/250 Mol) werden in wenig dest. Wasser gelöst und mit 1,450 g Eisessig (6/250 Mol) versetzt. Die Lösung wird solange gekocht,bis die CO_2-Entwicklung aufhört. Nach dem Erkalten wird die Cäsiumacetatlösung unter Rühren tropfenweise zu 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) gegeben. Die Dekavanadatlösung färbt sich sofort dunkelgrün[X], hellt nach einiger Zeit aber wieder nach orange auf. Es wird im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ein kleines Volumen eingeengt. Die orangefarbenen Kristalle werden abgesaugt,mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend über Blaugel getrocknet.

X) Die Lösung der freien Dekavanadinsäure enthält von ihrer Darstellung her noch ein wenig Wasserstoffperoxid. Es wird vermutet,daß hier intermediär ein Peroxovanadat entsteht.

%V	gef.	32,28	32,32	32,35	32,37	
	ber.	32,22				
%Cs	gef.	34,13	34,00	34,01	34,08	34,07
	ber.	33,62				
%H_2O	gef.	6,18				
	ber.	5,70				

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Cs:V:H_2O = 4{,}038:10:5{,}406 \ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,403:1 (Theorie = 0,4:1). Die Substanz ist in kaltem Wasser nur mäßig,in heißem Wasser dagegen leicht löslich.

d)Darstellung eines Silberdekavanadates $Ag_6V_{10}O_{28}\cdot 4H_2O$

4,006 g CH_3COOAg (6/250 Mol) werden in der Hitze in 500 ml dest. Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird diese Lösung langsam unter kräftigem Rühren zu 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) gegeben,wobei sofort ein rotorange gefärbter Niederschlag ausfällt. Man läßt über Nacht stehen,saugt die Substanz auf einer Nutsche mit Papierfilter ab und wäscht dreimal gründlich mit kaltem Wasser. Die Substanz wird anschließend auf einer Tonkachel abgepreßt und über Blaugel getrocknet. Nach dem Trocknen ist die Verbindung rotbraun.

%V	gef.	30,51	30,43	30,35
	ber.	30,38		
%Ag	gef.	38,61	38,66	38,69
	ber.	38,60		
%H_2O	gef.	4,16		
	ber.	4,30		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Ag:V:H_2O = 5{,}999:10:3{,}866 \ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,599:1 (Theorie = 0,6:1). Die Substanz ist in kaltem und heißem Wasser fast unlöslich und in verdünnten Mineralsäuren nur nach längerem Kochen löslich.Suspendiert man die Verbindung in verdünnter Alkalilauge,so bildet sich sofort braunschwarzes Silberoxid, und die Lösung wird orange. Die Orangefarbe verschwindet erst beim Kochen der Lösung. Das Salz zeigt also die typische Reaktion

der Dekavanadate gegenüber Laugen.

e)Darstellung eines Magnesiumdekavanadates $Mg_3V_{10}O_{28}\cdot 20H_2O$

Ein Magnesiumvanadat dieser Zusammensetzung wurde erstmals von H.Baker und R.Sugiura[34] und von O.Manasse[35] erhalten. G.Jander und K.F.Jahr[7] sowie R.Münzer[30] haben diese Verbindung nur in Form von Mischkristallen bzw. als Doppelsalz mit dem Natriumdekavanadat $Na_6V_{10}O_{28}$ isolieren können.

2,574 g $(CH_3COO)_2Mg\cdot 4H_2O$ (3/250 Mol) werden in wenig dest. Wasser gelöst und unter Rühren zu 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) gegeben. Die Lösung wird eventuell noch einmal filtriert und im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ungefähr 100 ml eingeengt. Man setzt langsam unter Schütteln 100 ml Aceton zu; scheidet sich hierbei die Verbindung als feiner Niederschlag ab,so wird sie mit Wasser gerade wieder in Lösung gebracht und durch Zusatz von wenig Aceton erneut in Form prächtiger orangefarbener Kristalle ausgefällt. Es wird einmal unter Zugabe von Aceton aus wenig kaltem Wasser umkristallisiert.Die Kristalle werden über einer Glasfritte abgesaugt,mit Aceton gewaschen und anschließend über Blaugel getrocknet.

%V	gef.	36,71	36,68	36,69
	ber.	36,63		
%Mg	gef.	5,23	5,21	5,22
	ber.	5,25		
$\%H_2O$	gef.	25,86		
	ber.	25,91		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Mg:V:H_2O = 2{,}981:10:19{,}933 \ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,596:1 (Theorie = 0,6:1). Die Substanz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

f)Darstellung eines Bariumdekavanadates $Ba_3V_{10}O_{28}\cdot 19H_2O$

Dieses Salz wurde schon von A.Rosenheim[27] beschrieben. 3,065 g $(CH_3COO)_2Ba$ (3/250 Mol) werden in wenig dest.Wasser gelöst und unter Rühren zu 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung

(m/25 V) gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich dunkelgrün[X)] und beginnt sich langsam zu trüben. Nach einiger Zeit hellt sie wieder nach orange auf und wird dann filtriert. Man läßt über Nacht stehen, wobei orangerote Kristalle in reichlicher Menge ausfallen. Sie werden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Blaugel getrocknet.
Die orangefarbene Mutterlauge wird im Vakuum bei Zimmertemperatur weitgehend eingeengt; hierbei erhält man eine nicht minder reine zweite Fraktion des Salzes.

%V	gef.	29,66	29,73	29,61	29,87
	ber.	29,76			
%Ba	gef.	24,45	24,34	24,14	24,25
	ber.	24,07			
$\%H_2O$	gef.	19,82			
	ber.	19,99			

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Ba:V:H_2O = 3{,}032:10:18{,}860 \;;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,606:1 (Theorie = 0,6:1).

Das Salz ist in kaltem und heißem Wasser schwer löslich. Das von G. Jander und K.F. Jahr[7)] aus Natriummetavanadatlösungen, die 0,2-0,6 Mole Essigsäure pro Mol $NaVO_3$ enthalten, dargestellte Bariumdekavanadat der Zusammensetzung $Ba_3[Ba(OH)_2V_{10}O_{28}]\cdot aq$ zeigt in Bezug auf seine Farbe und Löslichkeit die gleichen Eigenschaften wie das normale Bariumdekavanadat $Ba_3V_{10}O_{28}\cdot aq$; es kristallisiert allerdings im Unterschied zum normalen Salz aus Lösungen mit einem größeren p_H-Wert, wie er sich durch die Pufferwirkung des in der Lösung vorhandenen Natriumacetates einstellt. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen überein, die gezeigt haben, daß die freie Dekavanadinsäure mit Erdalkaliionen keine Komplexe bildet und daß die Komplexbildung in Dekavanadatlösungen mit kleiner werdender Wasserstoffionenkonzentration zunimmt.

X) vgl. Fußnote S.14

g)Darstellung eines Kupferdekavanadates $Cu_3\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right] \cdot 18H_2O$

3,194 g $(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$ (4/250 Mol) werden in wenig dest. Wasser gelöst und unter Rühren zu 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) gegeben. Man läßt einige Zeit stehen und filtriert eventuell vom Unlöslichen ab. Nun wird die Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ein Volumen von ungefähr 70 ml eingeengt und noch einmal filtriert. Das Dekavanadat wird durch Zusatz von 120 ml Aceton als gelbgrüner Niederschlag gefällt,über einer Glasfritte abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Anschließend wird die Substanz auf einer Tonkachel abgepreßt und über Blaugel getrocknet.

%V	gef.	32,23	32,33	32,29	32,28
	ber.	32,45			
%Cu	gef.	16,16	16,14	16,10	16,11
	ber.	16,19			
$\%H_2O$	gef.	22,19			
	ber.	21,80			

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Cu:V:H_2O = 4{,}005:10:19{,}440 \ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,801:1 (Theorie = 0,8:1).

Das Salz ist in Wasser schwer löslich; wenige Tropfen verdünnte Essigsäure lösen dagegen sehr leicht. Setzt man zur wäßrigen Lösung des Salzes Alkalihydroxid hinzu,so bleibt die orange-grüne Farbe der Lösung längere Zeit bestehen; in der Hitze erfolgt jedoch Entfärbung. Die Verbindung zeigt die typische Reaktion der Dekavanadate gegenüber Laugen und wird in Analogie zum (4:5)-Bariumvanadat als komplexes Dekavanadat $Cu_3\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right] \cdot 18H_2O$ formuliert.

h)Darstellung eines Zinkdekavanadates $Zn_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$

2,634 g $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ (3/250 Mol) werden in wenig dest. Wasser gelöst und unter Rühren zu 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) gegeben. Die Lösung wird im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ein Volumen von ungefähr 70 ml eingeengt und langsam unter kräftigem Schütteln mit 150 ml Aceton versetzt.

Das Dekavanadat fällt als feiner Niederschlag aus und wird durch Zugabe von Wasser gerade wieder in Lösung gebracht. Durch erneuten Zusatz von wenig Aceton werden goldgelb-orange gefärbte Kristalle erhalten,die über einer Glasfritte abgesaugt und mit Aceton gewaschen werden. Anschließend wird das Salz über Blaugel getrocknet.

%V	gef.	35,12	35,04	35,09	35,11
	ber.	35,34			
%Zn	gef.	13,61	13,57	13,60	13,57
	ber.	13,60			
$\%H_2O$	gef.	20,44			
	ber.	19,99			

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Zn:V:H_2O = 3{,}012:10:16{,}473 \ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,603:1 (Theorie = 0,6:1).

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. In trockenem Zustand ist es sehr lichtempfindlich und färbt sich vermutlich durch Reduktion zu niedrigeren Wertigkeitsstufen des Vanadins hellgrün; im Dunkeln aufbewahrt,ist die Verbindung dagegen beständig und unbegrenzt haltbar.

i)Darstellung eines Cadmiumdekavanadates $Cd_3V_{10}O_{28}\cdot 15H_2O$

Zu 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) werden unter Rühren 3,198 g $(CH_3COO)_2Cd\cdot 2H_2O$ (3/250 Mol)in wenig dest.Wasser gelöst,gegeben. Man läßt einige Zeit stehen und filtriert eventuell vom Unlöslichen ab. Die Lösung wird nun im Vakuum bei Zimmertemperatur auf 70 ml eingeengt und langsam unter kräftigem Schütteln mit Aceton versetzt. Es fällt zuerst ein sehr feiner Niederschlag,der mit Wasser gerade wieder gelöst und anschließend durch Zugabe von wenig Aceton grobkörnig abgeschieden wird. Die gelborange gefärbten Kristalle werden über einer Glasfritte gesammelt, mit Aceton gewaschen und über Blaugel getrocknet.

%V	gef.	32,55	32,52	32,55	32,60
	ber.	32,56			

%Cd gef. 21,58 21,67 21,48
ber. 21,55
%H_2O gef. 17,23
ber. 17,27

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Cd:V:H_2O = 3{,}004:10:14{,}965 \ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,601:1 (Theorie = 0,6:1). Das Salz ist in kaltem Wasser relativ leicht löslich.

j)Darstellung eines Aluminiumdekavanadates $Al_2[Al(OH)_3V_{10}O_{28}] \cdot 15{,}5H_2O$

1,662 g basisches Aluminiumacetat (2/250 Mol) mit einem Gehalt von ca. 13% Al werden in wenig dest.Wasser aufgeschlämmt und zu 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) gegeben.Die Mischung wird zwei Tage tagsüber kräftig gerührt; dabei geht der größte Teil des basischen Aluminiumacetates in Lösung.Es bleibt jedoch eine geringe Menge eines feinen gelben Niederschlages zurück.Dieser wird abfiltriert und wegen seines Gehaltes an Essigsäure verworfen. Das klare Filtrat wird im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ungefähr 70 ml eingeengt und unter Schütteln vorsichtig mit 130-150 ml Aceton versetzt.Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Die gelborange bis orange gefärbten Kristalle werden über einer Glasfritte abgesaugt,mit wenig dest.Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen. Das Salz wird über Blaugel getrocknet.

%V gef. 37,21 37,22 37,09
ber. 37,23
%Al gef. 6,00 5,95 5,97
ber. 5,91
%H_2O gef. 22,37
ber. 22,38

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Al:V:H_2O = 3{,}034:10:17{,}019 \ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,910:1 (Theorie = 0,9:1).

Das Salz ist in kaltem und heißem Wasser nur sehr wenig löslich ;verdünnte Essigsäure löst dagegen sehr leicht.Durch

Leitfähigkeitsmessungen konnte in Lösungen ein komplexes Aluminiumdekavanadation $\left[Al(H_2O)_{n-3}(OH)_3V_{10}O_{28}\right]^{6-}$ mit einem Base-Säure-Verhältnis 0,9:1 nachgewiesen werden. Die dargestellte Verbindung zeigt gegenüber OH^--Ionen das typische Verhalten eines Dekavanadates und wird in Analogie zu den Verhältnissen in Lösung als ein Komplexes Dekavanadat

$$Al_2\left[Al(OH)_3V_{10}O_{28}\right]\cdot 15{,}5H_2O \text{ formuliert.}$$

k)Darstellung eines Lanthandekavanadates $La_2V_{10}O_{28}\cdot 18H_2O$

2,745 g $(CH_3COO)_3La\cdot 1\ 1/2\ H_2O$ (2/250 Mol) werden unter Erwärmen in dest. Wasser gelöst. Nach dem Erkalten gibt man die Lanthanacetat-Lösung unter Rühren zu 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V). Es bildet sich sofort eine Trübung; man läßt einige Zeit stehen, filtriert vom Unlöslichen ab und engt im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ein Volumen von ungefähr 30 ml ein. Die orangeroten Kristalle werden über einer Glasfritte gesammelt,mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend über Blaugel getrocknet.

%V	gef.	32,63	32,52	32,54
	ber.	32,67		
%La	gef.	17,76	17,63	17,84
	ber.	17,81		
$\%H_2O$	gef.	21,08		
	ber.	20,79		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$La:V:H_2O = 1{,}998:10:18{,}309\ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,599:1 (Theorie = 0,6:1).

Das Salz ist in kaltem Wasser nur mäßig löslich; nach Zusatz von nur wenigen Tropfen verdünnter Essigsäure nimmt die Löslichkeit stark zu.

Die Verbindung läßt sich auch noch auf einem anderen Weg darstellen: 2,6 g $K_6V_{10}O_{28}\cdot 6H_2O$ (1/50 Mol V) werden in 200 ml dest. Wasser gelöst. Man setzt unter Rühren 8 ml m/2-$La(NO_3)_3$ -Lösung (2/500 Mol La) hinzu,wobei ein gelber Niederschlag ausfällt,der durch tropfenweise Zugabe von Essig-

säure gerade wieder in Lösung gebracht wird. Der p_H-Wert der Lösung beträgt 3,7. Man engt im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ein kleines Volumen ein, saugt die orangeroten Kristalle über einer Glasfritte ab und wäscht mehrere Male mit kaltem Wasser. Die Substanz wird über Blaugel getrocknet; der p_H-Wert der Mutterlauge beträgt 2,1.

%V	gef.	32,54	32,54	32,54
	ber.	32,67		
%La	gef.	17,70	17,69	17,68
	ber.	17,81		
$\%H_2O$	gef.	21,16		
	ber.	20,79		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$La:V:H_2O = 1{,}994:10:18{,}390 \ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,598:1 (Theorie = 0,6:1).

V. Komplexe Kupferdekavanadate

1) Diskussion der Ergebnisse von A.Morette und N.Strupler[25)]

A.Morette und N.Strupler haben eingehend die Niederschlagsbildung beim Mischen von Lösungen stöchiometrischer Mengen von Natriummetavanadat und Kupfersulfat untersucht und überraschenderweise festgestellt, daß hierbei kein Kupfermetavanadat gebildet wird. Wenn man eine Lösung von $NaVO_3$ mit einer $CuSO_4$-Lösung mischt, dann ist der augenblicklich gebildete Niederschlag nicht einheitlich. Um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, ist es nötig, den Niederschlag längere Zeit in Berührung mit der Mutterlauge zu halten. Er wandelt sich dann über mehrere Reaktionsstufen um und ergibt schließlich ein Kupfervanadat mit konstanter Zusammensetzung. Durch Rühren des Niederschlages und Erhöhung der Reaktionstemperatur kann die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Niederschlag und Mutterlauge erheblich beschleunigt werden.

A.Morette und N.Strupler haben nun Lösungen von $NaVO_3$ und $CuSO_4$ im Verhältnis V:Cu = 2:1 miteinander vermischt und jeweils die Zusammensetzung des Niederschlages und der Mutterlauge in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur analytisch untersucht. Sie erhielten als Endprodukt einen Niederschlag von der konstanten Zusammensetzung Cu:Na:V = 2:1:5. Die Mutterlauge war frei von Vanadin und enthielt nur noch 1/5 des ursprünglich zugesetzten Kupfers. Der orange Niederschlag wurde thermogravimetrisch untersucht; es zeigte sich, daß die Substanz nach dem Trocknen bei 100° C noch zwei Mole Hydratationswasser und ein Mol Konstitutionswasser pro 5 Vanadinatome enthält. Auf Grund der analytischen Untersuchungen diskutieren die beiden Autoren für die stufenweise Umwandlung des Niederschlages einen Reaktionsmechanismus, in dessen Verlauf das Dekavanadation $V_{10}O_{28}^{6-}$ gebildet wird, das sich aber schließlich in ein Pentavanadation $H_2V_5O_{16}^{5-}$ umwandelt. Nach A.Morette und N.Strupler besitzt der Niederschlag die Zusammensetzung eines Pentavanadates der Formel $Cu_2Na(V_5O_{16}H_2)\cdot aq.$ Da für eine Formulierung als Pentavanadat keine Veranlassung

mehr besteht,nachdem der Kondensationsgrad des orangegefärbten Polyvanadations von zahlreichen Autoren eindeutig zu zehn bestimmt worden ist und Diffusionsmessungen von G.Jander und K.F.Jahr[36] gezeigt haben,daß in sauren Lösungen nur ein einziges Polyvanadation existiert,muß der Verbindung auf Grund ihrer Farbe und der Acidität der Mutterlauge die Konstitution eines Dekavanadates zukommen.Auf Grund der Vorstellung über die Bildung von Dekavanadat-Einschlußkomplexen in Lösung läßt sich dieses Salz als Komplexverbindung $Cu_3Na_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right]\cdot aq$ formulieren. Der von A.Morette und N.Strupler vorgeschlagene Reaktionsmechanismus muß dementsprechend korrigiert werden:

$$120\ NaVO_3 + 30CuSO_4 + 5H_2O \longrightarrow 30Na_2SO_4 + 5Na_6V_{10}O_{28}$$
$$+ 5Cu_2V_2O_7\downarrow + 5Cu_3(VO_4)_2\downarrow + 5Na_6\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right]$$

$$5Cu_2V_2O_7\downarrow + 5Na_6\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right] \longrightarrow 5Cu_3(VO_4)_2\downarrow + 5Na_6V_{10}O_{28}$$

$$10Cu_3(VO_4)_2\downarrow + 10Na_6V_{10}O_{28} + 18CuSO_4 + 24H_2O \xrightarrow{+\ 5H_2O}$$
$$12Cu_3Na_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right]\downarrow + 18Na_2SO_4$$

Rein formal läßt sich diese Reaktion durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$10NaVO_3 + 4CuSO_4 + 2H_2O \longrightarrow Cu_3Na_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right] + 4Na_2SO_4$$

Die Formel $Cu_3Na_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right]$ erfordert zwei Moleküle Konstitutionswasser,die durch das Experiment bestätigt werden konnten.Leitfähigkeitsmessungen haben nun gezeigt,daß bei der konduktometrischen Titration der freien Dekavanadinsäure mit Natriumhydroxid in Gegenwart von Cu^{++} ein komplexes Ion $\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right]^{6-}$ gebildet wird,das wahrscheinlich auch als Zwischenstufe bei der Bildung des obigen Kupferdekavanadates auftritt.Die Darstellung eines Kupfervanadates mit dem gleichen komplexen Dekavanadation,das anstelle von Na^+ mit Cu^{++} abgesättigt ist,wurde im vorangegangenen Kapitel beschrieben. In der vorliegenden Verbindung geht nun offenbar die Komplexbildung noch weiter,indem zwei weitere Wasserstoffatome des

am Kupferion gebundenen Hydratwassers acid werden. Es resultiert ein komplexes Kupferdekavanadation $[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}]^{8-}$, in dem ein Cupratanion $[Cu(OH)_4]^{2-}$ eingeschlossen ist.

Die Umwandlung des schwer löslichen Kupferpyrovanadates bzw. -orthovanadates in das ebenfalls schwer lösliche Dekavanadat bei intensiver Berührung mit der Mutterlauge läßt sich nur mit der Annahme einer Komplexbildung befriedigend erklären.

2) Bildung einer Kaliumverbindung

In dem von A.Morette und N.Strupler [25] dargestellten Kupferdekavanadat $4CuO \cdot Na_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot aq$ läßt sich nach eigenen Beobachtungen das Natrium nicht ohne weiteres durch das Kalium ersetzen; man erhält nur eine Verbindung von ähnlicher Zusammensetzung, $4CuO \cdot 5/4\ K_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot aq$.

Zur Darstellung der zuvor beschriebenen Natriumverbindung haben die genannten Autoren eine Natriummetavanadatlösung (m/10) unter Rühren mit einer Kupfersulfatlösung (m/1) im molaren Verhältnis 2:1 versetzt. Der sofort gebildete Niederschlag wurde längere Zeit in Kontakt mit der Mutterlauge gehalten,wobei das Verhältnis V:Cu im Niederschlag allmählich größer wurde und schließlich den konstanten Wert 2,5 erreichte.Es wurde ein Endprodukt erhalten,das stets,unabhängig von der Temperatur und der Dauer des Kontaktes mit der Mutterlauge,die gleiche Zusammensetzung hatte.

Ganz anders sind die Verhältnisse,die bei der Bildung der Kaliumverbindung beobachtet werden:
Die abweichende Zusammensetzung der Kaliumverbindung macht es notwendig,die Niederschlagsbildung in Abhängigkeit von der Menge des zugesetzten Kupfersulfates zu untersuchen.Es werden Lösungen von KVO_3 (m/10) und $CuSO_4$ (m/1) im molaren Verhältnis 5:2, 2:1, 1:1 und 2:5 miteinander vermischt; Mutterlauge und Niederschlag werden bei 60° C dauernd umgerührt. Nach ungefähr 24-30 Stunden - der Zeitpunkt läßt sich nicht genau reproduzieren - erfährt der Niederschlag eine Umwand-

lung,äußerlich daran erkennbar,daß sich seine Farbe von olivgelb nach ocker ändert. Die Mutterlauge ist durch überschüssiges Kupfersulfat schwach blau bis dunkelgrün gefärbt und enthält kein Vanadin.Nach der Umwandlung besitzt der Niederschlag,unabhängig von der Konzentration des Kupfersulfates in der Mutterlauge,eine feste Zusammensetzung Cu:K:V = 4:2, 5:10. Im Gegensatz zur Natriumverbindung ändert sich allerdings die Zusammensetzung bei längerer Berührung mit der Mutterlauge. Das Verhältnis V:Cu nimmt langsam größere Werte als 2,5 an; der Gehalt an Kalium im Niederschlag wird größer. Nach einiger Zeit läßt sich ein Produkt isolieren,das durch orangerote Kristalle verunreinigt ist, die aus dem bekannten Kaliumhexavanadat $K_2V_6O_{16}$ bestehen. Das in kaltem Wasser fast unlösliche Kaliumsalz wird offenbar in der Wärme teilweise hydrolytisch gespalten,wobei Kupfer und Vanadin in Lösung gehen. Da die Lösung schwach sauer ist,liegt das Vanadin in Form von Dekavanadationen vor,die in der Wärme sofort zum unlöslichen Kaliumhexavanadat kondensieren (vgl.Bildung der Hexavanadate der Alkalien[5)6)]). Mit steigender Konzentration an $CuSO_4$ in der Mutterlauge nimmt die Hydrolyse der Kaliumverbindung ab,bei gleichbleibender Kupfersulfatkonzentration mit höherer Temperatur und längerer Kontaktzeit dagegen zu.

Hält man nun den Niederschlag bei 40° C in Kontakt mit der Mutterlauge,so verläuft die Bildung der Verbindung analog; wegen der tieferen Reaktionstemperatur benötigt man bis zur Erreichung einer konstanten Zusammersetzung des Niederschlages einen längeren Zeitraum als bei 60° C.

Zur Darstellung der Kaliumverbindung werden 200 ml m/10-KVO_3-Lösung (p_H=6,3) unter Rühren tropfenweise mit 20 ml 1m-$CuSO_4$-Lösung (p_H=3,8) versetzt.Es bildet sich sofort ein olivgelber Niederschlag,während die Mutterlauge eine orange Färbung annimmt.Die Mischung wird nun 150 Stunden bei 60° C kräftig gerührt.Nach ungefähr 1-2 Tagen beginnt die Umwandlung des Niederschlages; er färbt sich ocker,und alles Vanadin verschwindet aus der Mutterlauge,so daß sie nach Beendigung der

Reaktion eine blaugrüne Farbe annimmt.Die Verbindung wird über einer Glasfritte abgesaugt,mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen,auf einer Tonkachel abgepreßt und anschließend über Blaugel getrocknet.Nach dem Trocknen ist die Verbindung ocker bis gelborange.Der p_H-Wert der Mutterlauge beträgt 3,9-4,0.

%V	gef.	35,84	35,72	35,60		
	ber.	35,71				
%Cu	gef.	17,69	17,74	17,71	17,76	17,78
	ber.	17,82				
%K	gef.	6,78	6,81	6,77		
	ber.	6,85				
$\%H_2O$	gef.	5,85				
	ber.	5,68				

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Cu:K:V:H_2O = 3,982:2,477:10:4,632 ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 1,044:1 (Theorie = 1,05:1). Die beschriebene Darstellungsmethode läßt sich auch geringfügig abwandeln:

200 ml m/10-KVO_3-Lösung (p_H=7,7) werden unter Rühren tropfenweise mit 10 ml 1m-$CuSO_4$-Lösung (p_H=3,8) versetzt. Die Mischung wird 11 Tage bei 40° C kräftig gerührt.Anschließend wird,wie oben beschrieben,verfahren. Die Mutterlauge ist schwachblau gefärbt; ihr p_H-Wert beträgt 4,5.

%V	gef.	35,77	35,72	35,75	35,81
	ber.	35,71			
%Cu	gef.	18,03	18,04	18,02	18,00
	ber.	17,82			
%K	gef.	6,71	6,72	6,70	
	ber.	6,85			
$\%H_2O$	gef.	5,49			
	ber.	5,68			

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$Cu:K:V:H_2O = 4,038:2,444:10:4,339 ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 1,052:1 (Theorie = 1,05:1). Die Substanz ist in Wasser fast unlöslich. Das für Dekavanadate typische Verhalten gegenüber Laugen,die Farbe und die Acidität der Mutterlauge,aus der das Salz isoliert wird,deu-

ten ohne Zweifel daraufhin,daß es sich trotz des hoher Base-Säure-Verhältnisses um ein Dekavanadat handelt.Im Gegensatz zur Natriumverbindung enthält das Kaliumsalz ein halbes Äquivalent Kalium mehr pro 10 Vanadinatome.Es läßt sich in Analogie zum Natriumsalz ebenfalls als ein komplexes Dekavanadat formulieren,das ein Cupratanion eingeschlossen enthält. Es ist nun denkbar,daß bei der Kristallisation zwischen den Dekavanadateinheiten weitere Hohlräume gebildet werden,in denen zusätzlich hydratisierte Kationen von bestimmter Ionengröße eingeschlossen werden können.Da in der Kaliumverbindung auf zwei Dekavanadateinheiten zusätzlich noch ein weiteres Kaliumion entfällt,kann man sich vorstellen,daß sich jeweils in einem Hohlraum zwischen zwei Dekavanadationen ein Molekül KOH befindet.Demnach läßt sich formulieren:

$$4CuO \cdot 5/4K_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 9/2H_2O = \begin{bmatrix} Cu_3K_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right] \\ (KOH) \\ Cu_3K_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right] \end{bmatrix} \cdot 9/2H_2O$$

(wird verdoppelt)

Die voneinander abweichende Zusammensetzung der Natrium-und Kaliumverbindung läßt sich auf den relativ großen Unterschied der Ionenradien beider Elemente zurückführen ($r_{Na^+} = 0{,}98$ A, $r_{K^+} = 1{,}33$ A), denn für den Einschluß eines Ions in einem Hohlraum muß die Voraussetzung erfüllt sein,daß das Volumen des einzuschließenden Ions der Größe des zur Verfügung stehenden Einschlußraumes möglichst gut entspricht.Diese Bedingung wird vom K^+ offenbar weit besser erfüllt als vom Na^+. Es wurde nun versucht,die Kaliumverbindung durch Einwirkung von Kaliumhydroxid auf das in Kapitel IV,3g beschriebene komplexe Kupferdekavanadat $Cu_3\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right] \cdot aq$ darzustellen gemäß der Gleichung

$$2Cu_3\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right] \cdot aq + 5KOH \longrightarrow \begin{bmatrix} Cu_3K_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right] \\ (KOH) \\ Cu_3K_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right] \end{bmatrix} \cdot aq .$$

Zu diesem Zweck werden 3 g $Cu_3\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right] \cdot 18H_2O$ (1/500 Mol) in 200 ml dest.Wasser suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit 4 ml 1m-KOH-Lösung (1/250 Mol) versetzt.Um die

Reaktion zu beschleunigen,wird die Mischung bei 60° C gerührt (140 Stunden).Der Niederschlag wird danach über einer Glasfritte abgesaugt,mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, auf einer Tonkachel abgepreßt und anschließend über Blaugel getrocknet.Der p_H-Wert der orange gefärbten Mutterlauge beträgt 4,3.

Die getrocknete Substanz von dunkelgrüner Farbe ist nicht einheitlich.Beim Versetzen der wäßrigen Suspension mit wenig Alkalihydroxid geht ein Teil des Produktes mit blauer Farbe in Lösung,während ein ockerfarbener Bodenkörper ungelöst zurückbleibt,der sich erst beim Erhitzen auflöst.Die ursprüngliche Substanz wird auf ihren Gehalt an Vanadin,Kupfer und Kalium analysiert und besteht danach annähernd aus 45% der Kaliumverbindung; der Rest ist Kupferpyrovanadat $Cu_2V_2O_7 \cdot aq$. Bei Zimmertemperatur findet praktisch keine Umsetzung zwischen dem komplexen Kupferdekavanadat und dem Kaliumhydroxid statt; in der Wärme wird dagegen teilweise das Dekavanadat von OH^- über das Metavanadat zum Pyrovanadat abgebaut,das als schwerlösliches Kupferpyrovanadat ausfällt.

Auf diesem Weg läßt sich die Kaliumverbindung nicht rein darstellen; der Versuch zeigt aber,daß offenbar zum Teil eine Umsetzung nach dem obigen Reaktionsschema erfolgt.

3) Bildung einer Cäsiumverbindung

Bei der Umsetzung von Cäsiummetavanadat mit Kupfersulfat in der Wärme wird eine der Kaliumverbindung analog zusammengesetzte Cäsiumverbindung gebildet,die jedoch geringe Mengen eines Cäsiumhydrogendekavanadates $Cs_4H_2V_{10}O_{28} \cdot aq$ enthält.

Zur Darstellung des Cäsiumsalzes werden 200 ml m/10-$CsVO_3$-Lösung (p_H=6,4) unter Rühren tropfenweise mit 10 ml 1m-$CuSO_4$-Lösung (p_H=3,8) versetzt.Es bildet sich sofort ein olivgrüner Niederschlag,während die Mutterlauge eine orange Färbung annimmt.Die Mischung wird nun 280 Stunden bei 40° C kräftig gerührt.Während dieser Zeit wandelt sich der Niederschlag um; die Mutterlauge enthält kein Vanadin mehr und ist

schwach blau gefärbt.Die Verbindung wird über einer Glasfritte abgesaugt,mit kaltem Wasser gewaschen,auf einer Tonkachel abgepreßt und über Blaugel getrocknet. Der p_H-Wert der Mutterlauge beträgt 4,4; das Salz ist goldorange gefärbt.

%V	gef.	30,93	30,83	30,89	Mittelwert:	30,88
%Cu	gef.	14,38	14,30	14,38	14,33	14,35
%Cs	gef.	20,92	21,03	20,95		20,96

Die Substanz hat die Zusammensetzung

$$Cu:Cs:V:H_2O = 3,726:2,602:10:4,304 .$$

Das Analysenergebnis zeigt,daß die dargestellte Substanz nicht einheitlich ist.Ihre Zusammensetzung läßt sich sinnvoll deuten,wenn man annimmt,daß es sich größtenteils um die der Kaliumverbindung analog zusammengesetzte Cäsiumverbindung (I) Cu:Cs:V = 4:2,5:10 handelt, der noch ein Cäsiumvanadat (II) beigemischt ist. Unter der Voraussetzung also, daß der analytisch gefundene Kupfergehalt nur der Verbindung I zugeordnet wird,läßt sich die Zusammensetzung des Cäsiumvanadates (II) rechnerisch ermitteln. Der Kupfergehalt der Cäsiumverbindung beträgt demnach 14,35 % ;dazu errechnet sich der Vanadingehalt zu 28,77 % und der Cäsiumgehalt zu 18,67 %. Die berechneten Werte für Vanadin und Cäsium werden von den analytisch gefundenen Werten abgezogen.Die Differenz ergibt den Gehalt an Vanadin und Cäsium der dem Cäsiumsalz beigemengten Verbindung II :

$$\%V = 2,11 \qquad \%Cs = 2,20$$

Es errechnet sich ein Verhältnis Cs:V = 3,997:10.
Die Verbindung II ist also das Cäsiumhydrogendekavanadat $Cs_4H_2V_{10}O_{28}\cdot aq$, dessen Darstellung schon in Kapitel IV,3c beschrieben wurde.Der Gehalt der dargestellten Substanz an dem Salz $Cs_4H_2V_{10}O_{28}\cdot aq$ beträgt 7,33 %.

Das Substanzgemisch ist in Wasser kaum löslich und zeigt gegenüber Laugen die typische Reaktion der Dekavanadate. Verbindung I läßt sich analog der Kaliumverbindung formulieren:

$$\left[\begin{matrix} Cu_3Cs_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right] \\ (CsOH) \\ Cu_3Cs_2\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right] \end{matrix}\right] \cdot aq$$

4)Darstellung eines komplexen Kupferdekavanadates

$K_4[CuV_{10}O_{28}]\cdot 7H_2O$

1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) werden tropfenweise mit 16 ml 1m-KOH-Lösung (4/250 Mol) gemäß der Gleichung

$$H_6V_{10}O_{28} + 4KOH \longrightarrow K_4H_2V_{10}O_{28} + 4H_2O$$

neutralisiert.Die Lösung färbt sich bei Zugabe der Lauge dunkelgrün[X)], hellt aber nach einiger Zeit wieder nach orange auf und hat einen p_H-Wert von 4,2-4,3.Danach werden unter Rühren o,799 g $(CH_3COO)_2Cu\cdot H_2O$ (1/250 Mol),in wenig Wasser gelöst, zugesetzt; es wird eventuell vom Unlöslichen abfiltriert.Die klare Lösung (p_H=4,5-4,6) wird im Vakuum bei Zimmertemperatur weitgehend eingeengt.Die ocker bis orange gefärbten Kristalle werden über einer Glasfritte gesammelt, mit wenig kaltem Wasser und anschließend mit Aceton gewaschen.Der p_H-Wert der Mutterlauge beträgt 4,0. Man kann auch die eingeengte Lösung mit wenig Aceton versetzen,die ausgefallenen Kristalle absaugen und,wie oben beschrieben, waschen.Die Substanz wird über Blaugel getrocknet.

%V	gef.	39,43	39,32	39,21
	ber.	39,09		
%Cu	gef.	4,94	4,87	4,89
	ber.	4,87		
%K	gef.	11,96	12,02	11,95
	ber.	12,00		
$\%H_2O$	gef.	9,26		
	ber.	9,67		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$Cu:K:V:H_2O = 0,999:3,967:10:6,660$;

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,597:1 (Theorie = 0,6:1).

Das Salz ist in kaltem Wasser einigermaßen,in heißem Wasser dagegen sehr leicht löslich.Aus der wäßrigen Lösung des Salzes läßt sich mit Alkalihydroxid kein Kupferhydroxid fällen. Demnach können in der Lösung keine freien Cu^{2+} vorliegen,sondern nur komplexe Kupferdekavanadationen, die mit OH^- kein

---

X) vgl. Fußnote S.14

undissoziiertes,schwerlösliches Kupferhydroxid bilden.Die Verbindung wird deshalb als ein komplexes Dekavanadat $K_4[CuV_{10}O_{28}]\cdot 7H_2O$ formuliert.Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$H_6V_{10}O_{28} + 4KOH \longrightarrow K_4H_2V_{10}O_{28} + 4H_2O$$

$$K_4H_2V_{10}O_{28} + Cu(H_2O)_n(CH_3COO)_2 \longrightarrow K_4[Cu(H_2O)_nV_{10}O_{28}] + 2CH_3COOH .$$

Wenn man bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode die Reihenfolge der Zugabe von Kaliumhydroxid und Kupferacetat zur Dekavanadinsäure derart ändert,daß man zuerst das Kupferacetat hinzufügt,die Lösung auf ungefähr 85 ml einengt und dann mit der entsprechenden Menge Kaliumhydroxid versetzt,so fällt anstelle des komplexen Kupferdekavanadates ein Gemisch von Kupferorthovanadat und-pyrovanadat aus.Die Mutterlauge enthält nur noch Spuren von Kupfer; nach Zusatz von Aceton läßt sich ein Kaliumdekavanadat isolieren.Das Vanadin liegt offenbar nach dem Einengen der Dekavanadinsäure-Lösung mit Kupferacetat zu einem großen Anteil nicht mehr in Form von Dekavanadationen vor.

1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) lassen sich in Gegenwart von 0,799 g $(CH_3COO)_2Cu\cdot H_2O$ (1/250 Mol) im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ein Volumen von ungefähr 20 ml einengen,ohne daß nennenswerte Mengen an Vanadinpentoxid-Hydrat abgeschieden werden.Die Lösung (p_H=1,0-1,5) ist dunkelrot gefärbt und enthält 3,638 g V_2O_5 in 20 ml gelöst; das Verhältnis V:Cu beträgt 10:1.Kupferacetatfreie Dekavanadinsäure-Lösungen dagegen,die mehr als 1/25 Mol Vanadin=3,638g V_2O_5 pro Liter enthalten,scheiden schon bei einem p_H-Wert von 2,2,dem isoelektrischen Punkt,langsam Vanadinpentoxid - Hydrat aus.Beim Verdünnen mit Wasser ändert sich die Farbe der Lösung langsam von dunkelrot nach orange; Hydroxylionen hellen die dunkelrote Lösung augenblicklich nach schwach gelborange auf,wobei je nach der Konzentration der OH^- - Ionen Kupferpyrovanadat-bzw.-orthovanadat ausfällt.Die dunkelrote Farbe der Lösung wird anscheinend durch das gleiche unbekannte,tiefrot gefärbte Vanadation hervorgerufen,das vor-

übergehend beim Ansäuern von konzentrierterer Metavanadatlösungen gebildet wird und von Hydroxylionen augenblicklich unter Bildung von farblosen,niedriger kondensierten Vanadationen abgebaut wird,die in Gegenwart von Kupferionen dann als schwerlösliches Pyrovanadat bzw. Orthovanadat aus der Lösung abgeschieden werden.

Das Kupferion scheint - eventuell im Zusammenwirken mit Essigsäure - auf das rote,unbeständige Polyvanadation eine ähnliche stabilisierende Wirkung auszuüben wie Phosphorsäure, Äthylenglykol oder Tri-n-butylamin. Die Bildung des roten Polyvanadations ist weitgehend abhängig von der Konzentration des Vanadins und der Wasserstoffionen. Es werden 1000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) jeweils mit einer verschiedenen Menge Kupferacetat im Verhältnis V:Cu = 10:4, 10:3, 10:2 und 10:1 versetzt und auf 70 ml eingeengt. Infolge der Pufferwirkung der Acetationen wird die Wasserstoffionenkonzentration in der eingeengten Lösung mit abnehmender Kupferacetatkonzentration größer und somit nimmt auch der Gehalt des roten Vanadations zu,wie man an der zunehmenden Farbvertiefung der Lösung von ocker-orange nach dunkelrot erkennt.Auf Zusatz von Aceton fällt aus den Lösungen mit den Vanadin-Kupfer-Verhältnissen 10:4, 10:3 und 10:2 das in Kapitel IV,3g beschriebene Kupferdekavanadat $Cu_3\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right]\cdot aq$ aus,bei der letzteren allerdings nur in geringer Menge. Die Lösung,die Vanadin und Kupfer im Verhältnis 10:1 enthält,bleibt dagegen nach Zusatz von Aceton klar. Es läßt sich aus dieser Lösung kein Kupferdekavanadat isolieren.

Es wird nun vermutet,daß sich in Lösungen mit steigender Wasserstoffionenkonzentration das Dekavanadation in Gegenwart geeigneter Stabilisatoren,z.B. Kupferacetat, in das höher kondensierte rote Vanadation umwandelt. Beide Ionen stehen miteinander in einem von der Vanadinkonzentration abhängigen Gleichgewicht.

VI. Lanthanvanadate

1) Reaktion zwischen Metavanadationen und Lanthanionen

Die Umsetzung von Ammoniummetavanadat mit Lanthannitrat wurde erstmals von V.G.Gulia,O.G.Nemkova und V.K.Deikalov[37] untersucht; andere Literaturstellen über Verbindungen aus dem System La_2O_3-V_2O_5-H_2O existieren nicht.

Die Autoren titrieren Ammoniummetavanadatlösungen konduktometrisch und potentiometrisch mit Lanthannitratlösungen und weisen auf diesem Weg die Bildung eines Lanthanmetavanadates $La(VO_3)_3$ nach.Die konduktometrische und potentiometrische Titration von Lanthannitratlösung mit Ammoniummetavanadat - lösungen ergibt dagegen im Diagramm einen Schnittpunkt bzw. Wendepunkt bei einem Lanthan-Vanadin-Verhältnis 1:1,entsprechend der Zusammensetzung eines Lanthanorthovanadates $LaVO_4$. Die Autoren haben Lösungen von NH_4VO_3 und $La(NO_3)_3$ gemäß den Ergebnissen der konduktometrischen und potentiometrischen Messungen im molaren Verhältnis 1:1 und 3:1 miteinander vermischt,die gebildeten Niederschläge von der Mutterlauge abgetrennt und als $LaVO_4$ bzw. $La(VO_3)_3$ analysiert. Die Zusammensetzung der frisch gefällten Niederschläge ist nach V.G.Gulia,O.G.Nemkova und V.K.Deikalov von der Reihenfolge des Mischens beider Salzlösungen abhängig.Mischt man nun $La(NO_3)_3$-Lösungen mit NH_4VO_3-Lösungen im molaren Verhältnis 1:1 und läßt das gebildete Lanthanorthovanadat in Kontakt mit der Mutterlauge,so wird der p_H-Wert der Mutterlauge größer und erreicht nach 4-5 Tagen einen konstanten Endwert.In dieser Zeit wandelt sich der feine gelbe Niederschlag in orange Kristalle um,die die Zusammensetzung eines sauren Lanthanpyrovanadates $LaHV_2O_7$ haben sollen.Eine quantitative Beschreibung der Darstellung der Verbindungen $LaVO_4$,$LaHV_2O_7$ und $La(VO_3)_3$ sowie Analysenergebnisse wurden von den Autoren nicht mitgeteilt.

Die eigenen Ergebnisse können nur zum Teil mit denen der Autoren in Einklang gebracht werden. 8,661 g $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1/50 Mol) werden in 50 ml Wasser gelöst und unter Rühren

mit einer Lösung von 2,340 g NH_4VO_3 (1/50 Mol) in 180 ml Wasser versetzt.Der gelbe Niederschlag wird 10 Tage in Kontakt mit der Mutterlauge gerührt und wandelt sich während dieser Zeit nur teilweise in orange gefärbte Kristalle um. Der Rest des gelben Niederschlages wird von den orangefarbenen Kristallen abgetrennt; beide Substanzen werden mit kaltem Wasser gewaschen,über Blaugel getrocknet und analysiert. Die orange gefärbten Kristalle bestehen nicht aus der Verbindung $LaHV_2O_7 \cdot aq$,sondern aus der Verbindung $La_2V_{10}O_{28} \cdot aq$, deren Darstellung in Kapitel IV,3k eingehend beschrieben wurde.Die gelbe Substanz hat die Zusammensetzung La:V = 5,6:10. In keinem Fall wird eine reine Verbindung von der Zusammensetzung $LaHV_2O_7 \cdot aq$ (La:V = 5:10) erhalten,wie es nach der Beschreibung der Autoren zu erwarten ist.

Es werden nun die Vorgänge eingehend untersucht,die sich bei der Reaktion zwischen Metavanadationen und Lanthanionen abspielen. Es werden jeweils 200 ml m/10-KVO_3-Lösung (p_H=6,3) unter Rühren mit 4 ml, 8 ml, 12 ml und 20 ml m/2-$La(NO_3)_3$-Lösung (p_H=4,4) im Verhältnis La:V = 1:10, 2:10, 3:10 und 5:10 versetzt. Man läßt den Niederschlag über Nacht stehen , zentrifugiert ihn von der Mutterlauge ab und wäscht ihn mehrere Male mit kaltem Wasser.

Mischung	Niederschlag			Mutterlauge	
	Zusammensetzung	Farbe	Base-Säure-	p_H-Wert	enthält
La:V	La:V		Verhältnis		
1:10	7,29:10	weiß	2,19:1	5,4	kein La
2:10	6,73:10	weiß (gelbstichig)	2,02:1	5,1	kein La
3:10	5,28:10	gelborange	1,58:1	4,6	V und La
5:10	4,95:10	gelborange	1,49:1	4,2	V und La

Beim langsamen Zutropfen von $La(NO_3)_3$-Lösung zu einer Kaliummetavanadatlösung bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der bei weiterer Zugabe von $La(NO_3)_3$ gelbstichig wird,wäh-

rend die Mutterlauge eine orange Farbe annimmt. Die Zusammensetzung des Niederschlages liegt zwischen der eines Lanthanorthovanadates und eines Lanthanpyrovanadates.

Nach H.T.S.Britton und G.Welford[38] besteht in Metavanadatlösungen zwischen Metavanadationen und Orthovanadationen folgendes von der Konzentration des Vanadins abhängige Gleichgewicht:

$$VO_3^- + H_2O \rightleftharpoons VO_4^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons HVO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2VO_4^-$$

Die im Gleichgewicht befindlichen Orthovanadationen treten mit den Lanthanionen zu schwerlöslichem Lanthanorthovanadat zusammen.

$$VO_3^- + La^{3+} + H_2O \longrightarrow LaVO_4 + 2H^+$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz werden die aus dem Gleichgewicht entfernten Orthovanadationen VO_4^{3-} nachgebildet. Die entstehenden Wasserstoffionen lagern sich zum Teil an die VO_4^{3-} unter Bildung von HVO_4^{2-} an, die bekanntlich im Gleichgewicht mit den Divanadationen stehen.

$$2HVO_4^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-} + H_2O$$

Die Pyrovanadationen bilden mit den Lanthanionen schwerlösliches Lanthanpyrovanadat $La_4(V_2O_7)_3$. Zu einem anderen Teil kondensieren auch die Metavanadationen unter dem Einfluß der gebildeten Wasserstoffionen zu den Dekavanadationen, erkennbar an der Mutterlauge, die sich zunehmend orange färbt. Weitere Wasserstoffionen werden infolge einer, wenn auch nur sehr geringen, hydrolytischen Spaltung der Lanthannitratlösung gebildet, so daß mit steigendem Zusatz von $La(NO_3)_3$ der Gehalt des Lanthanpyrovanadates im Niederschlag und die Konzentration der Dekavanadationen in der Mutterlauge zunehmen. Die größer werdende Acidität der Mutterlauge bewirkt schließlich eine Umwandlung des zu Beginn ausgefallenen Lanthanorthovanadates in Lanthanpyrovanadat, das als reine Substanz isoliert werden kann. Die Mutterlauge enthält keine Lanthanionen.

Das Lanthanpyrovanadat ist nur innerhalb eines bestimmten p_H-Bereiches als reine Verbindung beständig. Ein größerer Überschuß an Lanthannitrat und die damit verbundene höhere Wasserstoffionenkonzentration in der Mutterlauge bewirken

eine weitere langsame Umwandlung des Lanthanpyrovanadates in ein offenbar höherbasisches Lanthandekavanadat, wobei sich die Mutterlauge an Lanthanionen anreichert. Mischt man Lösungen von KVO_3 und $La(NO_3)_3$ im molaren Verhältnis 2:1 und läßt die Fällung über Nacht stehen, so besitzt der Niederschlag eine konstante Zusammensetzung La:V = 5:10; aus der Mutterlauge kann das schon beschriebene Lanthandekavanadat $La_2V_{10}O_{28}\cdot aq$ gewonnen werden. Das gleiche Lanthanvanadat (La:V = 5:10) wird auch bei der Umsetzung von Kaliumdekavanadat mit Lanthannitrat als Niederschlag erhalten. Anscheinend entsteht es als schwerlösliche Verbindung stets im Gleichgewicht mit löslichem $La_2V_{10}O_{28}$.

Verwendet man zur Fällung anstelle von Lanthannitrat Lanthanacetat, so ist die Wasserstoffionenkonzentration in der Mutterlauge infolge der Pufferwirkung der Acetationen niedriger als bei der Fällung mit einer äquivalenten Menge $La(NO_3)_3$. Der gebildete Niederschlag besteht auch bei Anwendung eines größeren Überschusses von Lanthanacetat nur aus einem Gemisch von Lanthanorthovanadat und Lanthanpyrovanadat, so daß auf diesem Weg kein reines Pyrovanadat des Lanthans dargestellt werden kann. Es werden z.B. Lösungen, KVO_3 und $La(CH_3COO)_3$, im molaren Verhältnis 3:1 miteinander vermischt; der gebildete Niederschlag hat die Zusammensetzung 47,14 % La und 21,21 % V, entsprechend einem Verhältnis La:V = 8,151:10 (Base-Säure-Verhältnis = 2,445:1).

Eine Bildung von Lanthanmetavanadat durch Umsetzung von KVO_3 mit $La(NO_3)_3$ bzw. $La(CH_3COO)_3$ konnte nicht beobachtet werden. Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, führt auch die Reaktion zwischen Alkalimetavanadat und Kupfersulfat zu keinem Kupfermetavanadat, sondern nur zu einem Gemisch von Kupferorthovanadat und-pyrovanadat, das sich in Berührung mit der Mutterlauge ebenfalls in ein höherbasisches Dekavanadat umwandelt. Reine Metavanadate existieren offenbar nur von den stärker basischen Kationen der Alkalien und Erdalkalien.

2) Darstellung eines Lanthanpyrovanadates $La_4(V_2O_7)_3\cdot 8H_2O$

200 ml m/10-KVO_3-Lösung (p_H=6,3) werden unter Rühren mit

8 ml m/2-$La(NO_3)_3$-Lösung (p_H=4,4) versetzt, entsprechend einem molaren Verhältnis von 5:1. Man läßt die schwach gelb gefärbte Fällung über Nacht stehen. Der Niederschlag wird von der Mutterlauge durch Zentrifugieren abgetrennt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, auf einer Tonkachel abgepreßt und anschließend über Blaugel getrocknet. Die orangefarbene Mutterlauge (p_H=5,1) enthält kein Lanthan. Die getrocknete Substanz ist weiß bis schwach hellgelb gefärbt. Der gelbe Farbton wird offenbar durch Spuren von Dekavanadat hervorgerufen, die sich mit Wasser nicht auswaschen lassen.

%V	gef.	22,57	22,65	22,65
	ber.	22,79		
%La	gef.	41,57	41,57	41,48
	ber.	41,42		
$\%H_2O$	gef.	10,90		
	ber.	10,74		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$La:V:H_2O = 4,041:6:8,176 \;;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 2,020:1 (Theorie = 2:1).

Das Salz ist in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren dagegen leichtlöslich. Es besitzt das Base-Säure-Verhältnis eines Pyrovanadates $La_4(V_2O_7)_3 \cdot aq$ bzw. eines Hydrogenorthovanadates $La_2(HVO_4)_3 \cdot aq$. Da bisher keine Hydrogenorthovanadate bekannt sind und auch bei der alkalischen Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters[39] keine Verbindung dieser Zusammensetzung gebildet wird, kann man der Formulierung des Salzes als Lanthanpyrovanadat ohne weiteres den Vorzug geben.

3) Darstellung eines höherbasischen Lanthandekavanadates

$$5La_2O_3 \cdot 10V_2O_5 \cdot 25\ H_2O$$

a) aus Kaliummetavanadat und Lanthannitrat

200 ml m/10-KVO_3-Lösung (p_H=6,3) werden unter Rühren portionsweise mit 20 ml m/2-$La(NO_3)_3$-Lösung (p_H=4,4) versetzt, entsprechend einem molaren Verhältnis von 2:1. Man läßt die

Mischung über Nacht stehen. Der goldgelbe Niederschlag wird über einer Glasfritte abgesaugt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, auf einer Tonkachel abgepreßt und über Blaugel getrocknet. Die trockene Substanz ist orange gefärbt. Der p_H-Wert der Mutterlauge beträgt 4,2. Aus der Mutterlauge kristallisiert das Salz $La_2V_{10}O_{28}\cdot aq$ sehr leicht wegen der großen Konzentration der Lanthanionen.

%V	gef.	26,25	26,26	26,19	26,22
	ber.	26,16			
%La	gef.	35,33	35,33	35,50	35,37
	ber.	35,63			
$\%H_2O$	gef.	11,69			
	ber.	11,55			

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$La:V:H_2O = 4{,}947:10:12{,}604 \;;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 1,484:1 (Theorie = 1,5:1).

Das Salz ist in kaltem Wasser und heißem Wasser praktisch unlöslich. Es besitzt das Base-Säure-Verhältnis eines Hydrogendivanadates $Me^{I}_3HV_2O_7$ und wird von V.G.Gulia, O.G.Nenkova und V.K.Deikalov[37)] auch als ein Lanthanhydrogendivanadat $LaHV_2O_7\cdot aq$ formuliert. Die Orangefarbe und das für Dekavanadate typische Verhalten des Salzes gegenüber Laugen sprechen aber gegen eine Formulierung als Hydrogendivanadat. Die niedriger kondensierten Anionen des Vanadins (V) sowie die La^{3+} sind farblos. Das Lanthanorthovanadat und -pyrovanadat sind weiße Verbindungen - der gelbstichige Farbton wird durch Spuren von Dekavanadat hervorgerufen -; auch das von A.Nehelung[39)] bei der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester mit Kaliumäthylat erhaltene Kaliumhydrogendivanadat $K_3HV_2O_7$ ist eine weiße Substanz.

Die dargestellte Verbindung kann auf Grund ihrer Eigenschaften nur als ein höherbasisches Lanthandekavanadat angesprochen werden. In Lösung läßt sich durch Leitfähigkeitsmessungen ein komplexes Lanthandekavanadation mit einem Base-Säure-Verhältnis 0,9:1 nachweisen, das im Hohlraum des Dekavanadations ein Molekül Lanthanhydroxid $La(OH)_3$ eingeschlossen ent-

hält.Es ist nun möglich,daß beim Kristallisationsvorgang zwischen den einzelnen Dekavanadationen neue Hohlräume entstehen,in denen zusätzlich weitere Moleküle $La(OH)_3$ eingeschlossen werden können.Dementsprechend entfallen in einem Dekavanadat der Zusammensetzung La:V = 5:10 auf jedes Dekavanadation 3 Moleküle $La(OH)_3$,während 2 La^{3+} die 6 negativen Ladungen des Dekavanadations kompensieren.Das höherbasische Dekavanadat mit der Summenformel $5La_2O_3 \cdot 10V_2O_5 \cdot 25H_2O$ wäre also $La_2\left[V_{10}O_{28}\ La(OH)_3\right] \cdot 2La(OH)_3 \cdot 8H_2O$ zu formulieren.

b) aus Kaliumdekavanadat und Lanthannitrat

5,2 g $K_6V_{10}O_{28} \cdot 6H_2O$ (1/250 Mol) werden in 400 ml dest.Wasser gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 24 ml m/2-$La(NO_3)_3$-Lösung (3/250 Mol La) versetzt. Man läßt die Mischung über Nacht stehen.Der goldgelbe Niederschlag wird über einer Glasfritte gesammelt,mit kaltem Wasser gewaschen,auf einer Tonkachel abgepreßt und anschließend über Blaugel getrocknet. Die getrocknete Substanz ist orange gefärbt; der p_H-Wert der Mutterlauge beträgt 3,9.Die Menge des gebildeten Niederschlages ist relativ gering,da die Verbindung bei größerer Wasserstoffionenkonzentration als $La_2V_{10}O_{28}$ in Lösung geht.

%V	gef.	25,97	25,97	25,97
	ber.	26,14		
%La	gef.	36,13	36,03	36,08
	ber.	35,63		
$\%H_2O$	gef.	11,33		
	ber.	11,55		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$La:V:H_2O = 5,095:10:12,338 \ ;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 1,528:1 (Theorie = 1,5:1).

4)Umwandlung der Lanthandekavanadate in der Wärme

Das im vorigen Abschnitt beschriebene höherbasische Lanthandekavanadat erleidet in der Wärme bei längerem Kontakt mit der Mutterlauge eine Umwandlung.Die Reaktion ist unübersichtlich und zeitlich nur schwer reproduzierbar.Sie führt über

eine instabile Zwischenverbindung zu Produkten von nicht definierter Zusammensetzung.

Es werden 200 ml m/10-KVO_3-Lösung (p_H=6,3) unter Rühren tropfenweise mit 12 ml m/2-$La(NO_3)_3$-Lösung (p_H=4,4) versetzt, entsprechend einem molaren Verhältnis von 10:3. Der gebildete gelbe Niederschlag besteht zum größten Teil aus dem höherbasischen Lanthandekavanadat (V:La = 10:5) und geringen Mengen Lanthanpyrovanadat. Die orangefarbene Mutterlauge enthält das Salz $La_2V_{10}O_{28}$ gelöst. Der Niederschlag wird nun bei 50° C in Kontakt mit der Mutterlauge kräftig gerührt.Es wird beobachtet,daß zu Beginn der Reaktion der p_H-Wert der Mutterlauge von 4,6 auf 4,3 absinkt,währenddessen der Niederschlag zunehmend basischer wird und der Lanthangehalt in der Mutterlauge abnimmt.Offenbar erfolgt in der Wärme teilweise ein hydrolytischer Abbau der Dekavanadationen über die Metavanadationen zu den Divanadationen,die mit den Lanthanionen in der Mutterlauge unter Bildung von schwerlöslichem Lanthanpyrovanadat reagieren, wobei der Niederschlag basischer wird. Nach ungefähr 4 Tagen beginnt die Fällung sich langsam rotbraun zu färben. Die Menge wird sichtbar größer; der p_H-Wert der Mutterlauge sinkt auf den Wert 4,1 ab.Die Zusammensetzung des Niederschlages liegt zwischen den Lanthan-Vanadin-Verhältnissen 4,5:10 und 5:10 und läßt sich in Abhängigkeit von der Dauer des Kontaktes mit der Mutterlauge nicht reproduzieren. Bei weiterem Rühren nimmt der Lanthangehalt laufend ab,während der p_H-Wert der Mutterlauge infolge der Verminderung der Vanadinkonzentration wieder ansteigt. Nach ungefähr 190 Stunden Rühren bei 50° C erreicht der Niederschlag eine konstante Zusammensetzung La:V =3:10.Die Mutterlauge (p_H=4,5) ist farblos und enthält nur noch Spuren von Lanthan.Die rotbraune Substanz wird über einer Glasfritte abgesaugt,mit kaltem Wasser mehrmals gewaschen,auf einer Tonkachel abgepreßt und anschließend über Blaugel getrocknet.

%V	gef.	32,81	32,83	32,84
%La	gef.	26,72	26,69	26,87
$\%H_2O$	gef.	10,02		

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

$$La:V:H_2O = 2{,}989:10:8{,}631 \;;$$

das Base-Säure-Verhältnis beträgt 0,897:1 .

Die Darstellung und die Zusammensetzung der Substanz lassen sich innerhalb einer Rührdauer des Niederschlages von 180-190 Stunden gut reproduzieren; bei längerem Rühren nimmt jedoch der Vanadingehalt des Niederschlages langsam zu.

Die Verbindung ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich. Selbst nach längerem Kochen einer Suspension ist die Lösung über der ungelösten Substanz nur schwach gelb gefärbt. Nach Zusatz von verdünnter Alkalilauge tritt augenblicklich eine Umfärbung der Substanz von rotbraun nach weiß ein. Das Filtrat des weißen Niederschlages ist schwach gelb gefärbt. Rein formal kann man die Verbindung von dem in Lösung nachgewiesenen komplexen Lanthandekavanadation $\left[La(OH)_3(H_2O)_{n-3}V_{10}O_{28}\right]^{6-}$ ableiten, indem zwei Lanthanionen die negativen Ladungen des komplexen Dekavanadations kompensieren. Dieser Formulierung als komplexes Dekavanadat $La_2\left[La(OH)_3V_{10}O_{28}\right]\cdot 7H_2O$ steht aber das Verhalten gegenüber Laugen entgegen. Die braunrote Farbe und die voluminöse Beschaffenheit des Niederschlages deuten daraufhin, daß es sich wahrscheinlich um ein Vanadinpentoxid-Hydrat handelt, das definierte Mengen von Lanthanhydroxid enthält. Während sich das analog zusammengesetzte Aluminiumsalz in seinen Eigenschaften wie ein echtes Dekavanadat verhält und somit $Al_2\left[Al(OH)_3V_{10}O_{28}\right]\cdot aq$ formuliert werden kann, sind Aufbau und Struktur der Lanthanverbindung noch gänzlich ungewiss. Seine Zusammensetzung soll daher vorläufig nur durch die Analysenformel $3La_2O_3\cdot 10V_2O_5\cdot 17H_2O$ wiedergegeben werden. Der Umstand, daß die Verbindung bei weiterem Kontakt mit der Mutterlauge in der Wärme langsam wieder Lanthanionen an dieselbe abgibt, spricht dafür, daß die Lanthanionen relativ leicht austauschbar sind. Vielleicht besteht hier eine Parallele zu den Vanadinpentoxidhydraten, die definierte Mengen von Alkaliionen enthalten; sie wurden von A.B.Bekturov, A.K.Ll`yasova und R.A.Geskina[40] durch Ansäuern von Alkalimetavanadatlösungen auf den isoelektrischen Punkt und Rühren des Niederschlages während 2-3 Wo-

chen dargestellt.

Um zu untersuchen, wieweit der Lanthangehalt des Niederschlages bei Berührung mit der Mutterlauge in Abhängigkeit von der Zeit abnimmt, werden 2,6 g $K_6V_{10}O_{28}\cdot 6H_2O$ (1/50 Mol V) in 200 ml dest. Wasser gelöst und mit 12 ml m/2-$La(NO_3)_3$-Lösung (3/500 Mol) versetzt. Der gebildete Niederschlag wird bei 50° C kräftig gerührt. Die sichtbare Umwandlung des Niederschlages von gelb nach rotbraun erfolgt wegen der größeren Wasserstoffionenkonzentration in der Mutterlauge zu Beginn der Reaktion (p_H=3,9 statt 4,6) wesentlich schneller als bei dem äquivalenten Ansatz aus KVO_3 und $La(NO_3)_3$.

Rührzeit	Niederschlag Zusammensetzung	Mutterlauge p_H-Wert
4 Tage	La:V = 2,3:10	4,0
10 Tage	La:V = 1,8:10	3,7
23 Tage	La:V = 1,9:10	3,4

Die Mutterlauge enthält nach 4 Tagen neben Lanthan noch Vanadin, in den beiden anderen Proben nur Lanthan.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß auch nach längerer Zeit des Rührens kein Produkt mit einer definierten Zusammensetzung entsteht.

VII. Darstellung der Ausgangsstoffe und Analyse der Reaktionsprodukte

1) Darstellung von Kaliummetavanadat KVO_3

Die Bildung des Salzes erfolgt nach der Gleichung

$$NH_4VO_3 + KOH \longrightarrow KVO_3 + NH_3 + H_2O \quad .$$

48 g NH_4VO_3 (2/5 Mol) und 44 g KOH (4/5 Mol) werden in 750 ml dest. Wasser unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird solange am Sieden gehalten, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. (Prüfung mit Neßlers Reagenz!). Zur vollständigen Vertreibung des Ammoniak ist ein Überschuß von Kaliumhydroxid notwendig. Durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Essigsäure wird der p_H-Wert der Lösung auf den Wert 7-9 eingestellt. Man dampft die Lösung im Rotations-Vakuum-Verdampfer bis zur beginnenden Kristallisation ein, saugt nach dem Erkalten die Kristalle ab und wäscht sie mit kaltem Wasser. Anschließend wird die Verbindung einmal aus heißem Wasser umkristallisiert und im Trockenschrank bei 50° C getrocknet.

%V	gef.	36,89	ber.	36,91
%K	gef.	28,30	ber.	28,32

2) Darstellung von Kaliumdekavanadat $K_6V_{10}O_{28} \cdot 6H_2O$

Die Bildung des Salzes erfolgt nach der Gleichung

$$10\ KVO_3 + 4CH_3COOH \longrightarrow K_6V_{10}O_{28} + 4CH_3COOK + 2H_2O \quad .$$

69 g Kaliummetavanadat (0,5 Mol) werden in 850 ml dest. Wasser unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten tropfenweise mit 12 g Eisessig (0,2 Mol) unter Rühren versetzt. Die orangefarbene Lösung wird im Vakuum bei Zimmertemperatur auf ein kleines Volumen eingeengt. Die orangefarbenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und anschließend einmal aus kaltem Wasser umkristallisiert. Das Salz wird längere Zeit über Blaugel getrocknet.

%V	gef.	39,14	ber.	39,19
%K	gef.	17,97	ber.	18,04

3)Darstellung von Cäsiummetavanadat $CsVO_3$

Die Bildung des Salzes erfolgt nach der Gleichung

$$H_6V_{10}O_{28} + 5Cs_2CO_3 \longrightarrow 10CsVO_3 + 5CO_2 + 3H_2O$$

15,64 g Cs_2CO_3 (6/125 Mol) werden in wenig dest. Wasser gelöst und unter Rühren zu 2000 ml Dekavanadinsäure-Lösung (m/25 V) gegeben. Zur Vertreibung des Kohlendioxids wird die Lösung zum Sieden erhitzt, wobei die Orangefarbe langsam verschwindet. Zur vollständigen Umwandlung des Dekavanadates in das Metavanadat ist ein Überschuß von 1/125 Mol Cäsiumkarbonat notwendig; anderenfalls ist das Cäsiummetavanadat durch orangegelbe Kristalle von Cäsiumhexavanadat verunreinigt. Die farblose Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Essigsäure auf einen p_H-Wert von 8 eingestellt und im Rotations-Vakuum-Verdampfer bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem Erkalten werden die Kristalle abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend einmal aus heißem Wasser umkristallisiert. Das Salz wird im Trockenschrank bei 50° C getrocknet; es zieht an der Luft merklich Wasser an.

%V	gef.	21,94	ber.	21,97
%Cs	gef.	57,30	ber.	57,32

4) Analyse der dargestellten Verbindungen

Zur Ermittlung des Wassergehaltes der dargestellten Verbindungen werden die Mittelwerte der analytischen Daten gebildet und auf die entsprechenden Oxide umgerechnet. Aus der Differenz der Summe von basischem und saurem Oxid zu 100 % ergibt sich der Gehalt an Wasser.

Die Bestimmung des Vanadins erfolgt in schwefelsaurer Lösung durch Titration mit Eisen(II)-sulfat-Lösung unter Verwendung von Natrium-N-methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Redoxindikator[41]. Sie läßt sich auch in Gegenwart von Alkalionen, Mg^{2+}, Ba^{2+} (ausgefallenes $BaSO_4$ stört die Erkennung des Farbumschlages nicht), Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+} und La^{3+} exakt

ausführen; Cu^{2+} und Ag^{+} wirken dagegen störend. Diese Ionen werden zuvor elektrolytisch aus schwefelsaurer Lösung abgeschieden, wobei das Vanadin von der fünfwertigen zur vierwertigen Oxydationsstufe reduziert wird. Die verbleibende saure Lösung wird mit Alkalihydroxid auf einen p_H-Wert 5,2 gebracht. Anschließend wird das Vanadin mit einigen Tropfen Perhydrol wieder oxydiert[42]. Das überschüssige Wasserstoffperoxid wird verkocht und das Vanadin nach dem Abkühlen der Lösung ferrometrisch bestimmt.

Die quantitative Bestimmung von Kalium und Cäsium erfolgt mit Kalignost (Natrium-tetraphenylboranat)[43) 44)] in schwach essigsaurer Lösung. P. Witte[45)] hat festgestellt, daß die Bestimmung auch in Gegenwart von fünfwertigem Vanadin durchführbar ist. In den Vanadaten, die neben den Alkalien noch Kupfer enthalten, wird zuerst das Kupfer aus der Lösung elektrolytisch entfernt. Vor der Fällung mit Kalignost muß das Vanadin wieder zur fünfwertigen Oxydationsstufe oxydiert werden.
Silber und Kupfer[46)] werden in schwefelsaurer Lösung schnellelektrolytisch bestimmt.

Zur Bestimmung des Magnesiums in Gegenwart von Vanadin wird die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst, mit 0,5 g Citronensäure versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei das Vanadin zur vierwertigen Oxydationsstufe reduziert und in einen Citratkomplex übergeführt wird. Das Magnesium wird in bekannter Weise [46)] als $Mg(NH_4)PO_4$ gefällt und zum $Mg_2P_2O_7$ verglüht. Zur quantitativen Abscheidung des $Mg(NH_4)PO_4$ aus citronensäurehaltiger Lösung läßt man den Niederschlag zwei Tage in Berührung mit der Mutterlauge stehen.

Das Barium wird aus schwach salzsaurer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und kommt als $BaSO_4$[46)] zur Auswaage.

Zink läßt sich ohne weiteres nicht in Gegenwart von Vanadin bestimmen. Man fällt deshalb das Vanadin aus stark schwefelsaurer Lösung mit Kupferron (Nitroso-phenyl-hydro-

xylamin-Ammonium),zerstört das überschüssige Fällungsreagenz durch Kochen mit Perhydrol und fällt das Zink in bekannter Weise[46] als $Zn(NH_4)PO_4$ .Nach dem Glühen des Niederschlages gelangt es als $Zn_2P_2O_7$ zur Auswaage.

Cadmium wird aus schwefelsaurer Lösung in der Hitze mit Schwefelwasserstoff als CdS abgeschieden. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Trockene eingedampft. Nach dem Glühen wird das Cadmium als $CdSO_4$ ausgewogen.

Die Bestimmung des Aluminiums als Oxinat wird durch die Anwesenheit von Vanadin gestört. Man trennt deshalb zuvor das Vanadin durch Fällung aus weinsäurehaltiger Lösung,die 5 % Schwefelsäure enthält,mit Kupferron ab. Das überschüssige Fällungsreagenz und die Weinsäure werden durch Kochen mit Perhydrol zerstört. Das Aluminium wird anschließend aus essigsaurer Lösung mit Oxin gefällt und gelangt als wasserfreies Aluminiumoxinat zur Auswaage [47].

Lanthan wird aus schwach schwefelsaurer Lösung (p_H=4) mit einer 10 %igen Oxalsäure-Lösung als Lanthanoxalat gefällt. Man läßt den Niederschlag über Nacht stehen,filtriert ihn mit einem Papierfilter ab und wäscht mit schwach oxalsäurehaltigem Wasser. Nach dem Veraschen des Filters wird der Niederschlag bei 1000° C zum Lanthanoxid verglüht und gewogen.

Alle dargestellten Verbindungen wurden auf evertuelle Verunreinigungen und Fremdionen aus der Mutterlauge analytisch untersucht. Bei Substanzen,die aus acetonischer Lösung gewonnen werden,wurde mit Chromschwefelsäure und Barytlauge auf das organische Lösungsmittel geprüft. Alle Untersuchungen verliefen negativ.

VIII. Stabilisierung des tiefrot gefärbten Isopolyvanadations mit Polyalkoholen

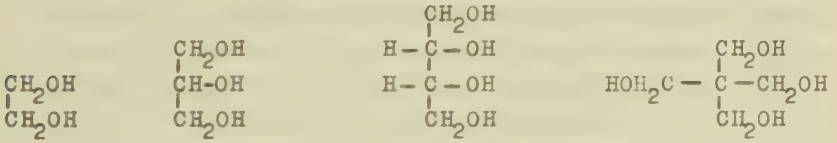
Beim Ansäuern von konzentrierteren Alkalimetavanadatlösungen bildet sich ein tiefrot gefärbtes Isopolyvanadation, das nach sehr kurzer Zeit in das orange Dekavanadation übergeht. Der Kondensationsgrad dieses Polyvanadates ist bisher noch nicht eindeutig bestimmt worden. Auf Grund von Diffusionsmessungen von G. Jander und K.F. Jahr[3] wurde es früher als Oktavanadat aufgefaßt. Eine quantitative Auswertung der Diffusionskonstanten nach der Regel von E. Riecke[50] ist allerdings nur begrenzt möglich. Nachdem es jetzt erwiesen ist, daß das orangefarbene Vanadation ein zehnfach aggregiertes Teilchen ist, deuten die Größe des Diffusionskoeffizienten und die tiefrote Farbe des Ions auf einen höheren Kondensationsgrad hin, als den Dekavanadaten zukommt. Neuere spektralphotometrische Untersuchungen an Vanadatlösungen von O. Glemser[4] haben zur Annahme eines Dodekavanadations geführt. Bei der hydrolytischen Umwandlung des roten, unbeständigen Vanadations in das Dekavanadation werden Wasserstoffionen gebildet, die von L.P. Ducret[48] auf potentiometrischem Wege nachgewiesen werden konnten.

Phosphorsäure stabilisiert das unbeständige Vanadation; die tiefroten phosphorsäurehaltigen Lösungen sind wochenlang haltbar, ohne daß Dekavanadationen gebildet werden. G. Jander, K.F. Jahr und H. Witzmann[49] haben aus solchen Lösungen dunkelrote Alkali- und Erdalkalivanadate isoliert, die Phosphorsäure enthalten. Es handelt sich hierbei um Salze einer Heteropolysäure, die wegen ihrer roten Farbe im Gegensatz zu den gelb gefärbten Luteophosphorvanadaten als Purpureophosphorvanadate bezeichnet werden. Eine stabilisierende Wirkung zeigen auch Äthylenglykol und Tri-n-butylamin[4]. Bei -20°C ist die tiefrote Farbe in Gegenwart von Glykol 10 Minuten haltbar. Versetzt man eine Metavanadatlösung mit einer essigsauren Tri-n-butylammoniumacetat-Lösung, so fällt sofort das Tri-n-butylammoniumsalz der Intermediärverbindung als rotes Öl aus, das mit Chloroform extrahiert werden kann. Der Ex-

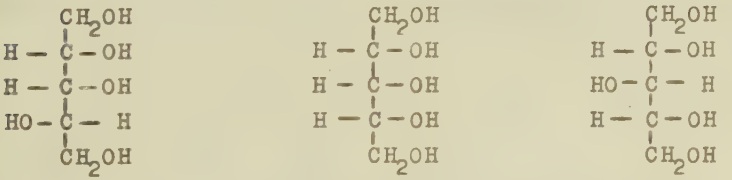
trakt ist bei Zimmertemperatur 1 Stunde beständig.

Um genaue Messungen an dem unbeständigen Vanadation durchführen zu können, ist es notwendig, die Lösungen für längere Zeit auch bei Zimmertemperatur haltbar zu machen. Es werden nun die Polyalkohole auf ihre stabilisierende Wirkung untersucht.

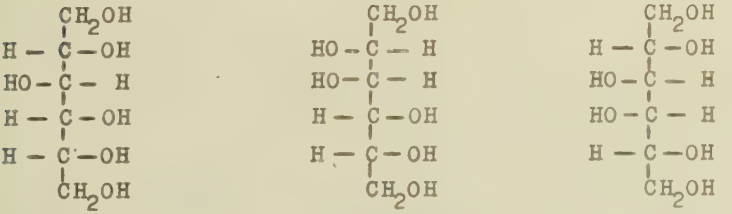
Eine m/2-$NaVO_3$-Lösung wird mit einem Überschuß von Polyalkohol, in wenig Wasser gelöst, versetzt und mit 0,5 Mol Säure (m/1 $HClO_4$) pro 1 Mol $NaVO_3$ angesäuert. Das Maximum der Rotfärbung[3)4], d.h. Bildung des roten Vanadations, liegt in Vanadatlösungen vor, die 0,5 Mole Wasserstoffionen pro 1 Mol Metavanadationen VO_3^- enthalten. Die Reaktion wird bei 0° C und bei Zimmertemperatur durchgeführt. Folgende Polyalkohole gelangen zur Untersuchung:



Glykol — Glycerin — Mesoerythrit — Pentaerythrit

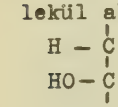


L-Arabit — Adonit — Xylit



D-Sorbit — D-Mannit — Dulcit

Von den angeführten Polyalkoholen wirken D-Sorbit, Xylit und Dulcit stabilisierend, der letztere allerdings nur in sehr geringem Maß. Angesäuerte Metavanadatlösungen mit einem Überschuß an D-Sorbit behalten tagelang bei Zimmertemperatur ihre tiefrote Farbe. Offenbar hängt diese Wirkung bevorzugt von der räumlichen Stellung der Hydroxylgruppen im Molekül ab. D-Sorbit und Xylit haben die räumliche Gruppierung



gemeinsam, während z.B. D-Mannit diese Gruppierung nicht aufweist und, obwohl er die gleiche Anzahl Hydroxylgruppen wie der D-Sorbit besitzt, keine stabilisierende Wirkung ausübt. Es ist nun denkbar, daß der Polyalkohol mit dem roten Vanadation einen Chelatkomplex bildet und so das Ion vor einer Hydrolyse zum Dekavanadation schützt. Komplexverbindungen von Polyalkoholen mit anderen schwachen anorganischen Säuren, z.B. Tellursäure, Molybdänsäure, Antimonsäure und Borsäure, sind schon seit einiger Zeit bekannt. Die Polyalkohole müssen vor der Entstehung des roten Vanadations in der Metavanadatlösung vorhanden sein; anderenfalls ist keine Reaktion zu beobachten. Die Bildung dieses Ions ist von der Konzentration des Vanadins und der Wasserstoffionen abhängig, wie schon die oben beschriebenen Untersuchungen an Kupferdekavanadatlösungen gezeigt haben (vgl. Kapitel V,4). Offenbar bildet sich das rote Polyanion beim Ansäuern von Metavanadatlösungen durch örtliche Übersäuerung und wird in Gegenwart eines Polyalkohols unter Bildung eines starken Polyalkohol-Chelatkomplexes vor dem Angriff der Wassermoleküle geschützt.

IX. Zusammenfassung

Leitfähigkeitsmessungen an Dekavanadinsäure-und Dekavanadatlösungen von K.F.Jahr und Mitarb.[18)19)20)] haben gezeigt, daß das Dekavanadation in Lösung hydratisierte Kationen komplex binden kann. Es werden dabei komplexe Dekavanadationen mit einem höheren Base-Säure-Verhältnis als 0,6:1 gebildet. Auch im kristallisierten Zustand existieren Dekavanadate, die ein höheres Base-Säure-Verhältnis als 0,6:1 besitzen und als komplexe Verbindungen aufgefaßt werden können, z.B. ein Bariumsalz[7)] $Ba_3\left[Ba(OH)_2V_{10}O_{28}\right]\cdot aq$ und ein Natrium-Kupfersalz[25)] $Na_2Cu_3\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right]\cdot aq$.
In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, höherbasische Dekavanadate darzustellen.

Es wird ein neues Verfahren zur Darstellung von Dekavanadaten beschrieben, das von der freien Dekavanadinsäure ausgeht. Die Umsetzung erfolgt mit in Wasser und verdünnten Säuren löslichen Metallacetaten nach der allgemeinen Gleichung

$$H_6V_{10}O_{28} + 6CH_3COOMe^{I} \longrightarrow Me^{I}_6V_{10}O_{28} + 6CH_3COOH$$

und führt auf Grund der Pufferwirkung des Gemisches Acetat/Essigsäure stets zu sehr reinen Verbindungen. Auf diesem Weg werden folgende Dekavanadate, zum Teil erstmals, dargestellt:

$Cs_4H_2V_{10}O_{28}\cdot 5H_2O$; $Ag_6V_{10}O_{28}\cdot 4H_2O$; $Mg_3V_{10}O_{28}\cdot 20H_2O$;

$Ba_3V_{10}O_{28}\cdot 19H_2O$; $Cu_3\left[Cu(OH)_2V_{10}O_{28}\right]\cdot 18H_2O$;

$Zn_3V_{10}O_{28}\cdot 16H_2O$; $Cd_3V_{10}O_{28}\cdot 15H_2O$; $Al_2\left[Al(OH)_3V_{10}O_{28}\right]\cdot 15,5H_2O$;

$La_2V_{10}O_{28}\cdot 18H_2O$.

A.Morette und N.Strupler[25)] haben durch Umsetzung von Natriummetavanadat mit Kupfersulfat und Rühren des Niederschlages in der Mutterlauge ein Vanadat der Zusammensetzung $Na_2O\cdot 4CuO\cdot 5V_2O_5\cdot aq$ erhalten, das als ein höherbasisches, komplexes Dekavanadat anzusprechen ist. Im Gegensatz zu den Autoren, die die Verbindung für ein Pentavanadat halten, wird das Salz als Dekavanadat $Na_2Cu_3\left[Cu(OH)_4V_{10}O_{28}\right]\cdot aq$ formu-

liert. Eine analog zusammengesetzte Kaliumverbindung bzw. Cäsiumverbindung konnte nicht erhalten werden. Bei der Reaktion von Kalium-bzw.Cäsiummetavanadat mit Kupfersulfat werden als Endprodukte Verbindungen isoliert,die ein halbes Äquivalent Alkali pro Dekavanadation mehr enthalten als die von A.Morette und N.Strupler dargestellte Natriumverbindung. Das Cäsiumsalz wird nicht rein erhalten; es ist durch geringe Mengen von $Cs_4H_2V_{10}O_{28}\cdot aq$ verunreinigt. Die beiden Salze haben die Bruttozusammensetzung $5/4K_2O\cdot 4CuO\cdot 5V_2O_5\cdot 9/2H_2O$ bzw. $5/4Cs_2O\cdot 4CuO\cdot 5V_2O_5\cdot aq$ und sind ebenfalls als höherbasische,komplexe Dekavanadate aufzufassen. Es wird ein Vorschlag zu ihrer Formulierung diskutiert.

Die Darstellung eines komplexen Kupferdekavanadates der Zusammensetzung $K_4\left[CuV_{10}O_{28}\right]\cdot 7H_2O$ wird beschrieben.

Die Vorgänge,die sich beim Mischen von Alkalimetavanadatlösungen mit Lanthannitratlösungen abspielen, werden eingehend untersucht.Es werden ein Lanthanpyrovanadat $La_4(V_2O_7)_3\cdot 8H_2O$ und ein höherbasisches Lanthandekavanadat der Zusammensetzung $5La_2O_3\cdot 10V_2O_5\cdot 25H_2O$ dargestellt. Ein Lanthanmetavanadat $La(VO_3)_3\cdot aq$ konnte entgegen den Aussagen von V.G.Gulia, O.G.Nemkova und V.K.Deikalov[37] nicht erhalten werden. Die Lanthandekavanadate erleiden in der Wärme eine Umwandlung bei Berührung mit der Mutterlauge,aus der sie gewonnen werden. Hierbei werden Vanadinpentoxid-Hydrate gebildet,die wechselnde Mengen an Lanthanhydroxid enthalten. Es wird die Darstellung eines Vanadinpentoxid-Hydrates mit einem konstanten Lanthangehalt beschrieben. Es hat die Zusammensetzung $3La_2O_3\cdot 10V_2O_5\cdot 17H_2O$.

Beim Ansäuern von konzentrierteren Alkalimetavanadatlösungen bildet sich ein unbeständiges,tiefrot gefärbtes Isopolyvanadation,das sich nach wenigen Augenblicken in das orangefarbene Dekavanadation umwandelt. Durch Reaktion mit D-Sorbit bzw. Xylit läßt sich dieses Vanadation für längere Zeit stabilisieren.

X. Literatur

1) N.Ingri und F.Brito:
Acta chem.Scand. 13, 1971(1959)

2) K.Schiller und E.Thilo:
Z.anorg.allg.Chem. 310, 261(1961)

3) G.Jander und K.F.Jahr:
Z.anorg.allg.Chem. 212, 9(1933)

4) O.Glemser und E.Preisler:
Z.anorg.allg.Chem. 303, 303(1960)

5) A.D.Kelmers:
J.Inorg.Nucl.Chem. 17, 168(1961)

6) A.D.Kelmers:
J.Inorg.Nucl.Chem. 21, 45(1961)

7) G.Jander und K.F.Jahr:
Z.anorg.allg.Chem. 211, 49(1933)

8) G.Jander und K.F.Jahr:
Z.anorg.allg.Chem. 220, 201(1934)

9) F.J.C.Rossotti und H.Rossotti:
Acta chem.scand. 10, 957(1956)

10) K.F.Jahr und L.Schoepp:
Z.Naturforsch. 14b, 467(1959)

11) J.Meier und G.Schwarzenbach:
Chimia (Zürich) 12, 328(1958)
Helv.chim.Acta 40, 907(1957)

12) G.Parissakis und G.Schwarzenbach:
Helv.chim.Acta 41, 2425(1958)

13) R.V.Russell und J.E.Salmon:
J.chem.Soc.(London) 4708(1958)

14) O.Glemser und E.Preisler:
Naturw. 46, 474(1959)

15) F.Chauveau:
C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 247, 1120(1958
Bull.Soc.chim.France,Mém.,Sér.5, 810(1960)

16) J.Lefebvre:
Journal Chim.physique 54, 553(1957)

17) J.Fuchs und K.F.Jahr:
Chem.Ber. 96, 2460(1963)

18) K.F.Jahr, J.Fuchs und F.Preuss:
Chem.Ber. 96, 556(1963)

19) F.Preuss:
Diplomarbeit-Freie Universität Berlin (1962)

20) J.Fuchs:
Dissertation-Freie Universität Berlin (1960)

21) G.Schwarzenbach und G.Geier:
Helv.chim.Acta 44, 859(1961)

22) F.Cramer:
Einschlußverbindungen, S.87, Springer-Verlag,
Berlin-Göttingen-Heidelberg (1954)

23) W.Broser:
Z.Naturforsch. 8b, 722(1953)

24) G.Schwarzenbach und G.Geier:
Helv.chim.Acta 46, 906(1963)

25) A.Morette und N.Strupler:
C.r.hebd.Séances Acad.Sci. 249, 236(1959)
Bull.Soc.chim.France, Sér.5, 28, 154(1961)

26) P.Pascal:
"Nouveau traité de chimie minérale", tome 12,
Paris 1958

27) A.Rosenheim:
Z.anorg.allg.Chem. 96, 139(1916)

28) J.Beltrán und C.Guillem:
Anales Fis.Quim. 55B, 61(1959)

29) A.Rosenheim:
Z.anorg.allg.Chem. 220, 73(1934)

30) R.Münzer:
Dissertation-TH Berlin (1921) (Manuskript)

31) A.Chilesotti:
Handbuch der anorg.Chemie von Abegg-Auerbach
III,3 - Seite 752 ff (Leipzig 1907)

32) K.F.Jahr:
Naturforsch.Med.Dtschl.1939-1946, Band 25, S.176 ff

33) D.Bohm:
Diplomarbeit-Freie Universität Berlin (1963)

34) H.Baker und R.Sugiura:
J.chem.Soc.(London) 35, 715(1879)
35) O.Manasse:
Liebigs Ann.Chem. 240, 23(1887)
36) G.Jander und K.F.Jahr:
Z.anorg.allg.Chem. 212, 1 (1933)
37) V.G.Gulia,O.G.Nemkova und V.K.Deikalov:
Russ.J.Inorg.Chem. 42(1962)
38) H.T.S.Britton und G.Welford:
J.chem.Soc. (London) 761(1940)
39) A.Nebelung:
Diplomarbeit-Freie Universität Berlin (1962)
40) A.B.Bekturov,A.K.Ll ´yasova und R.A.Geskina:
Russ.J.Inorg.Chem. 1104(1962)
41) J.Knop und O.Kubelková-Knopová:
Z.f.analyt.Chem. 122, 183(1941)
42) H.H.Willard und F.Fenwick:
J.Amer.chem.Soc. 45, 91(1923)
43) P.Raff und W.Brotz:
Z.f.analyt.Chem. 133, 241(1951)
44) W.Geilmann und W.Gebauhr:
Z.f.analyt.Chem. 139, 161(1953)
45) P.Witte:
Diplomarbeit-Freie Universität Berlin (1958)
46) H.Lux:
Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse Verlag von J.F.Bergmann (München 1959)
47) I.M.Kolthoff und E.B.Sandell:
J.Amer.chem.Soc. 50, 1900(1928)
48) L.P.Ducret:
Ann.Chim. 6, 705(1951)
49) G.Jander,K.F.Jahr und H.Witzmann:
Z.anorg.allg.Chem. 217, 65(1934)
50) E.Riecke:
Z.physikal.Chem. 6, 564(1890)
51) mitgeteilt von G.Schwarzenbach und G.Geier in:
Helv.chim.Acta 44, 859(1961)

Diese Dissertation wurde von März 1962 bis Februar 1964 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. K.F. J a h r durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr. K.F. J a h r , für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und seine materielle Unterstützung herzlich danken.

Herrn Dr.J. F u c h s bin ich für wertvolle Hinweise dankbar verbunden.

L e b e n s l a u f

Am 4. Juli 1935 wurde ich, Fritz P r e u s s , Sohn des Bankkaufmannes Herbert Preuss und seiner Ehefrau Ilse Preuss,geb.Kornstädt, in Berlin-Lankwitz geboren. Nach der Einschulung im September 1941 besuchte ich nacheinander die Volksschule in Mahlow/bei Berlin und die einklassige Dorfschule in Rohrsdorf/Neumark. Im Herbst 1945 wurde ich in die Ulrich-von-Hutten-Schule, Oberschule in Berlin-Lichtenrade, aufgenommen, an der ich am 2.März 1954 die Reifeprüfung bestand. Am 22.April 1954 wurde ich an der Freien Universität Berlin unter dem Rektorat von Herrn Professor Dr. E.E.Hirsch immatrikuliert, legte am 3.Oktober 1957 die Diplomvorprüfung und am 14.März 1962 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab. Seit 25.Oktober 1963 bin ich verheiratet.

In meiner Diplomarbeit "Konduktometrische Untersuchungen über das Verhalten der Dekavanadationen in Lösungen", die ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr.K.F.Jahr im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt habe, beschäftigte ich mich mit der Chemie der Dekavanadinsäure und ihrer Salze. Im März 1962 begann ich, diese Arbeiten für die vorliegende Dissertation fortzuführen.
Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten:
Brill, Broser, Feußner, Jahr, Kohler, Lassen, Lautsch, Lorenz, Mehnert, Plieth, Reuter, Richter, Schenk, Scherhag, Stranski und Ueberreiter.

Von Oktober 1959 an bin ich im qualitativen anorganisch-chemischen Praktikum für Chemiker im Institut für Anorganische Chemie tätig: seit 1.Oktober 1959 als studentischer Hilfsassistent, seit 1.November 1961 als wissenschaftlicher Hilfsassistent und seit 1.Oktober 1962 als wissenschaftlicher Assistent.